

**SULU ORTAMDAN AĞIR METAL İYONLARININ VE
BOYAR MADDELERİN MİKROPOLİMERİK MALZEMELER,
KİTİN VE KİTOSAN KULLANILARAK ADSORPSİYON
YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ**

**REMOVAL OF HEAVY METAL IONS AND DYES FROM
AQUEOUS MEDIA WITH THE ADSORPTION METHOD BY
USING MICROPOLYMERIC MATERIALS, CHITIN AND
CHITOSAN**

BAŞAK GÖZE

**Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL
Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2013

BAŞAK GÖZE'nin hazırladığı “**Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL
BaŐkan

Prof. Dr. Yeşim Sağ AÇIKEL
DanıŐman

Prof. Dr. Deniz TANTOLA
Üye

Doç. Dr. Hülya Yavuz ERSAN
Üye

Yrd. Doç. Macid NURBAŞ
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıŐtır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel, yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

--- / --- / 20

ÖZET

SULU ORTAMDAN AĞIR METAL İYONLARININ VE BOYAR MADDELERİN MİKROPOLİMERİK MALZEMELER, KİTİN VE KİTOSAN KULLANILARAK ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE GİDERİLMESİ

BAŞAK GÖZE

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL

Nisan 2013, 158 sayfa

Bu çalışmada, bakır(II) ve çinko(II) ağır metal iyonlarının ve asit mavisi 113, kristal viyole, metil kırmızısı boyar maddelerinin tek bileşenli ve ağır metal iyonu-boyar madde şeklinde iki bileşenli sistemlerin adsorpsiyonları kitin ve kitosan kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon ilk hızları, birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan madde miktarları ve adsorpsiyon verim değerleri cinsinden verilmiştir. Denge metal ve boyar madde gideriminin adsorpsiyon izoterm ve kinetik modellerine uyumları incelenerek adsorpsiyon parametrelerinin değerleri hesaplanmıştır. Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon verimine pH 5'de % 90.17 değeri ile 25 mg/l başlangıç derişiminde, bakır(II)'nin kitosana adsorpsiyonunda ulaşılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında ise en yüksek verime 100 mg/l başlangıç boyar madde derişiminde % 92.3 değeri ile kristal viyolenin kitine adsorpsiyonunda ulaşılmıştır. Ayrıca ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarından en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği bakır(II) iyonuyla mikropolimerik partiküller kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMAC ve TEA mikropolimerik partikülleri kullanılarak adsorpsiyonda sorbent miktarı ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Bakır(II) iyonu ile boyar maddelerinin ikili sistem adsorpsiyonları çalışmalarında ise en yüksek toplam verime % 92.11 değeri ile bakır(II)-asit kırmızısı 113 ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda ulaşılmıştır. Adsorpsiyon ortamında bakır(II) ve kristal viyolenin bir arada bulunması tekli sistemlere kıyasla bakır(II) için sinerjistik, kristal viyole için ise antogonistik bir etki oluşturmuştur. Bakır(II)-metil kırmızısı ikili sisteminin kitin ve kitosana adsorpsiyonunda ise metil kırmızısı için sinerjistik etki görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, kitin, kitosan, ağır metal iyonları, boyar maddeler, mikropolimerik partiküller

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METAL IONS AND DYES FROM AQUEOUS MEDIA WITH THE ADSORPTION METHOD BY USING MICROPOLYMERIC MATERIALS, CHITIN AND CHITOSAN

BAŞAK GÖZE

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. YEŞİM SAĞ AÇIKEL

April 2013, 158 pages

In this study, the adsorption of Cu(II) and Zn(II) heavy metal ions and acid blue 113, crystal violet, methyl red dyes in single systems and Cu(II) ion-dye stuffs in binary systems on chitin and chitosan was investigated. The results were given in terms of initial adsorption rates, amount of adsorbed material per unit weight of adsorbent at equilibrium and adsorption efficiency. The compliance of equilibrium removal of heavy metal and dye stuff to adsorption isotherms and kinetic models was investigated and the values of adsorption parameters were determined. In the heavy metal ion adsorption experiments, the highest adsorption efficiency value was achieved with the value of % 90.17 in the adsorption of copper(II) onto chitosan at pH 5 and 25 mg/l initial concentration. In the dye adsorption experiments the highest efficiency value was achieved in the adsorption of crystal violet onto chitin at 100 mg/l initial dye concentration with the value of % 92.3. The adsorption of Cu(II) ions in which the highest adsorption efficiency had been obtained was also investigated by using micropolymeric particules. In these studies, the effects of adsorbent amount and pH onto adsorption were investigated by using GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMAC-CL and TEA micropolymeric particules. In the two component systems of copper(II) ion-dye stuffs, the highest total adsorption efficiency was achieved in the adsorption of copper(II)-acide blue 113 system onto chitosan with the value of %92.11. The existence of copper(II) and crystal violet together in the adsorption medium caused synergetic effect for copper(II) and caused antagonistic effect for crystal violet comparing with their one component system adsorptions. In the adsorption of two component system of copper(II)-methyl red onto chitin and chitosan, synergistic effect was observed for methyl red.

Keywords: Adsorption, chitin, chitosan, heavy metal ions, dyes, micropolymeric particules

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük katkıları olan değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Yeşim Sağ Açıkel'e;

Tez çalışmasında kullanılan GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMA-CL ve TEA mikropolimerik partiküllerin teminini sağlayan Sayın Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel'e;

Tez çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Oğulcan Evirgen'e;

Analiz çalışmalarımnda gösterdiği yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Yüksek Kimya Mühendisi Sayın Duygu Gülay'a;

Çalışmalarım sırasında bana her türlü olanağı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nün değerli elemanlarına;

Ve tez çalışmam sırasında benden yardımlarını esirgemeyen tüm sevgili dostlarıma;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI	i
ETİK	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	4
2.1. Atıksular	4
2.1.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri	5
2.1.2. Atıksu Arıtımında Adsorpsiyon	6
2.2. Ağır Metaller	7
2.2.1. Atıksudan Ağır Metal Giderimi	7
2.2.2. Bakır	9
2.2.2.1. Bakır(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	9
2.2.3. Çinko	10
2.2.3.1 Çinko(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	10
2.3. Boyar Maddeler	11
2.3.1. Azo Boyar Maddeleri	12
2.3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	12
2.3.2.1. Anyonik (Asidik) Boyar Maddeler	13
2.3.2.2. Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler	13
2.3.2.3. Dispers Boyar Maddeler	13
2.3.3. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesi	14
2.3.4. Kristal Viyole Boyar Maddesi	14
2.3.5. Metil Kırmızısı Boyar Maddesi	15
2.3.6. Boyar Madde İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri	16
3. ADSORPSİYON TEORİSİ	16
3.1. Adsorpsiyon Mekanizması ve Türleri	16
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Van Der Waals Adsorpsiyonu)	16
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	17
3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	17
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	17
3.2.1. Adsorbent ve Adsorbatın Yapısı ve Özellikleri	18
3.2.2. pH	19
3.2.3. Sıcaklık	19
3.2.4. Temas Süresi	19
3.3. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler	20
3.3.1. Kitin	20

3.3.2. Kitosan	21
3.3.3. Polimerik Partiküller	22
4. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	23
4.1. Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının ve Denge Adsorpsiyon Verimliliklerinin Hesaplanması	23
4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon izotermi	23
4.2.1. Tek Bileşenli Adsorpsiyon İzotermi	24
4.2.1.1. Langmuir İzotermi	24
4.2.1.2. Freundlich Modeli	25
4.2.1.3. Redlich Peterson Modeli	26
4.2.2. Çok Bileşenli Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	26
4.2.2.1. Çok Bileşenli Langmuir Modeli	26
4.2.2.2. Çok Bileşenli Freundlich Modeli	27
4.2.2.3. Çok Bileşenli Redlich Peterson Modeli	28
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	28
4.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli	28
4.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli	28
5. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ	29
5.1. Deney Düzenegi	29
5.2. Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları	30
5.3. Polimerik Partikül Adsorbentleriyle Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları	30
5.4. Boyar Madde Adsorpsiyonu Çalışmaları	31
5.5. İkili Sistem Adsorpsiyonu Çalışmaları	32
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	32
6.1. Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları	33
6.1.1. Bakır(II) İyonunun Kitin Üzerine Adsorpsiyonu	33
6.1.2. Bakır(II) İyonunun Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu	35
6.1.3. Bakır(II) İyonunun Polimerik Partiküller Üzerine Adsorpsiyonu	37
6.1.3.1. Bakır(II) İyonunun GDMA-MAA Partikülü Üzerine Adsorpsiyonu	37
6.1.3.2. Bakır(II) İyonunun GDMA-AMPS Partikülü Üzerine Adsorpsiyonu	38
6.1.3.3. Bakır(II) İyonunun HPMA-CL ve TEA Partikülleri Üzerine Adsorpsiyonu	40
6.1.4. Bakır(II) İyonu Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	41
6.1.5. Bakır(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumun İncelenmesi	42
6.1.5.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum	42
6.1.5.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	43
6.1.5.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyum	44
6.1.5.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması	45
6.1.6. Bakır(II) İyonunun Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi	46
6.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	46

6.1.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	48
6.2. Çinko(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları	50
6.2.1. Çinko(II) İyonunun Kitin Üzerine Adsorpsiyonu	50
6.2.2. Çinko(II) İyonunun Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu	52
6.2.3. Çinko(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorbent Etkinliklerinin Karşılaştırılması.....	54
6.2.4. Çinko(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumun İncelenmesi	55
6.2.4.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum	55
6.2.4.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	56
6.2.4.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyum	57
6.2.4.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması	58
6.2.5. Çinko(II) İyonunun Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi	59
6.2.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	59
6.2.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	61
6.3. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları	63
6.3.1. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu ...	63
6.3.2. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesinin Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu	65
6.3.3. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumun İncelenmesi	67
6.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum	67
6.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	68
6.3.3.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyum	69
6.3.3.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması	69
6.3.4. Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi	70
6.3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	70
6.3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	72
6.4. Kristal Viyole Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları	74
6.4.1. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu	74
6.4.2. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu ...	76
6.4.3. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumun İncelenmesi.....	78
6.4.3.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum	78
6.4.3.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	79
6.4.3.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyum	80
6.4.3.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması	81
6.4.4. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi	82
6.4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	82
6.4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	84
6.5. Metil Kırmızısı Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları	86
6.5.1. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu	86

6.5.2. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu ...	88
6.5.3. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumun İncelenmesi	90
6.5.3.1. Freundlich İzoterm Modeline Uyum	91
6.5.3.2. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyum	92
6.5.3.3. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması	92
6.5.4. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi	93
6.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	93
6.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum	95
6.6. Bakır(II), Çinko(II) İyonlarının ve Asit Mavisi 113, Kristal Viyole, Metil Kırmızısı Boyar Maddelerinin Kitin ve Kitosan Adsorpsiyonlarının karşılaştırılması.....	97
6.7. Bakır(II) İyonu ve Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi.....	99
6.7.1. Bakır(II) ve Asit Kırmızısı 113 Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi	110
6.8. Bakır(II) İyonu ve Kristal Viyole Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi.....	110
6.8.1. Bakır(II) ve Kristal Viyole Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi	121
6.9. Bakır(II) İyonu ve Metil Kırmızısı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi.....	123
6.9.1. Bakır(II) ve Metil Kırmızısı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumun İncelenmesi.....	134
6.10. İkili Sistemlerin Karşılaştırılması	134
6.11. Sonuçlar ve Öneriler	141
KAYNAKLAR	150
EK	154
ÖZGEÇMİŞ	158

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a: Langmuir sabiti ($l \cdot g^{-1}$)

a_{ij} : Çok bileşenli Freundlich adsorpsiyon modeli sabiti

a_R : Redlich Peterson sabiti ($mg^{\beta+1} g^{-1} l^{-\beta}$)

% Ads: Adsorpsiyon yüzde verimi

b: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili Langmuir sabiti ($l \cdot mg^{-1}$)

β : Redlich Peterson üstel sabiti

C_{ads} : Herhangi bir anda adsorplanan madde derişimi ($mg l^{-1}$)

C_i : Başlangıç madde derişimi ($mg l^{-1}$)

C_{eq} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan madde derişimi ($mg l^{-1}$)

K_F : Freundlich izoterm sabiti ($mg^{n+1} g^{-1} l^{-n}$)

K_R : Redlich Peterson izoterm sabiti ($l g^{-1}$)

q: Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$)

q_{eq} : Dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ($mg g^{-1}$)

q_s : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarını gösteren Langmuir sabiti ($mg g^{-1}$)

n: Adsorpsiyon şiddeti ile ilgili Freundlich sabiti

r_i : Adsorpsiyon ilk hızı ($mg g^{-1} dk^{-1}$)

R^2 : Korelasyon katsayısı

t: Zaman (dk)

T: Sıcaklık ($^{\circ}C$)

Kisaltmalar

AB 113: Asit Kırmızısı 113 (Asit Mavisi 113)

CV: Kristal Viyole (Kristal Viyole)

MR: Metil Kırmızısı (Metil Kırmızısı)

1. GİRİŞ

Ağır metal iyonlarını ve boyar maddeleri tek başlarına veya birlikte içeren endüstriyel atıksular günümüzde hem insan sağlığı hem de tüm eko sistem için ciddi bir tehdit unsuru oluşturmaktadır. Üretim prosesleri sonucu oluşan bu atıksular ön ve ikincil olmak üzere bir dizi arıtım işleminden geçtikten sonra doğal sulara deşarj edilmektedir. Bu yüzden araştırmacılar devamlı olarak atıksuların arıtılmasında en uygun süreçlerin geliştirilmesi amaçlı çalışmalar yürütmektedirler. Araştırmacılar arıtma yöntemlerinde pahalı sistemler yerine alternatif, ucuz ama etkili yöntemler arayışına girmişlerdir.

Genellikle ağır metal iyonları içeren atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemler şunlardır; adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, biyolojik oksidasyon, ultrafiltrasyon, klorlama, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ve membran ayırma prosesleridir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Kirletici giderme yüzdeleri ve maliyet açısından karşılaştırıldıklarında adsorpsiyon yöntemi daha avantajlıdır. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan adsorbentin de düşük maliyetli ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip adsorbentlerden kitin ve kitosan yapılan çalışmalarda ön plana çıkmaktadır.

Adsorpsiyonda adsorbent olarak polimerik partikül kullanımı uygulanan yeni yaklaşımlardandır. Bu yaklaşımla kullanılan adsorbentler bir taşıyıcı matriks ve buna takılı fonksiyonel guruplardan oluşur. Matriks olarak ilk uygulamalarda silika, alüminyum oksit, cam vb. gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır. Günümüzde polimerler inorganik esaslı taşıyıcı matrikslerin yerini tamamen almış durumdadır. Bunun en önemli nedeni sentetik polimerik matrikslerin istenilen şekilde (partikül, fiber, membran vb.) kolaylıkla üretilebilmeleri ve istenilen fonksiyonel gurupları içerecek şekilde modifiye edilebilmeleridir .

Bu çalışmada, endüstriyel atıksularda rastlanan bakır(II) ve çinko(II) ağır metal iyonlarının ve asit mavisi 113, kristal viyole, metil kırmızısı boyar maddelerinin tek bileşenli ve ağır metal iyonu-boyar madde şeklinde iki bileşenli adsorpsiyonlarında başlangıç ağır metal iyonu ve boyar madde derişimlerinin etkisi, kitin ve kitosan kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca ağır metal iyonlarından en yüksek verimin elde edildiği bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda mikropolimerik partiküllerin etkinliği de araştırılmıştır. Bu çalışmalarda GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMA-Cl ve TEA polimerik partikülleri kullanılarak bakır(II) adsorpsiyonunda pH ve sorbent miktarının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyon ilk hızları, birim sorbent başına dengede adsorplanan madde miktarları ve verim değerleri % giderim cinsinden verilmiştir. Denge metal ve boyar madde gideriminin adsorpsiyon izoterm ve kinetik modellerine uyumları incelenerek adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır.

Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında, bakır(II) ile yapılan başlangıç deneyleri sonuçlarına göre pH'ın 5 ve sorbent miktarının da 0.8g olmasına karar verilmiştir. pH ve sorbent miktarı ağır metal iyonu ve boyar maddelerin tekli ve ikili sistem adsorpsiyonlarında da sabit tutularak başlangıç kirletici derişiminin ve sorbent türünün adsorpsiyonlar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla başlangıç kirletici derişimleri ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmaları için 25 mg/l ile 100 mg/l arasında değiştirilirken boyar madde adsorpsiyonu çalışmaları için ise 100 mg/l ile 500 mg/l arasında değiştirilmiştir. Buna göre ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında en yüksek adsorpsiyon verimine 25 mg/l başlangıç derişiminde % 90.17 ile bakır(II)'nin kitosana adsorpsiyonunda ulaşılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında ise en yüksek % giderime 100 mg/l başlangıç boyar madde derişiminde % 92.3 değeri ile kristal viyole'nin kitine adsorpsiyonunda ulaşılmıştır.

Polimerik partiküllerle yapılan bakır(II) iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında GDMA-MAA ve GDMA-AMPS partiküllerinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için uygun birer adsorbent oldukları buna karşın, düşük adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği HPMA-CL ve TEA partiküllerinin bakır(II) iyonu adsorpsiyonu için adsorbent olarak uygun olmadıkları anlaşılmıştır.

Bakır(II) ve çinko(II) tekli sistem ağır metal iyonu adsorpsiyonu deneylerinden en fazla verimin elde edildiği bakır(II) ile boyar maddelerin ikili sistem adsorpsiyonları incelenmiştir. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113, kristal viyole ve metil kırmızısı boyaalarının ayrı ayrı ikili sistemlerinin kitin ve kitosana adsorpsiyonu deneylerinde, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, 100 mg/l'den 500 mg/l'ye kadar değiştirilen boyar madde derişimleri sabit tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre en yüksek bakır(II) giderimine bakır(II)-asit mavisi 113 ikili sisteminde ulaşılmıştır. Genel olarak adsorpsiyon ortamındaki boyar madde derişiminin artmasıyla bakır(II) iyonu adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Atıksular

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen değişmiş sular ile maden ocakları, cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı, kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sular, atık suları oluşturmaktadır [1].

Atıksularda bulunan ağır metaller, boyar maddeler ve inorganik atıklar deşarj edildikleri su kaynağında kimyasal kirlilik yaparlar. Bu kirleticiler suyun içerdiği çözülmüş oksijen derişimini düşürür ve suda yaşayan canlıları olumsuz etkilerler. Ayrıca su kaynağının fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesine neden olurlar. Dolayısıyla su kalitesinde, biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında ve balıkçılıkta bozulmalara neden olarak suyun diğer amaçlarla kullanılmasını da engellemiş olurlar [2].

Oluştığı bileşenlere göre atıksu kirliliğini genel olarak aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz.

a) Mikrobiyolojik kirlenme: Halk sağlığı açısından en önemli kirlenme sayılabilecek olan bu sınıf alıcı ortama dökülen atıkların içinde patojenik mikroorganizmaların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu tip mikroorganizmalar, yok oluncaya kadar, alıcı ortam sağlığı açısından tehlikelidirler. Alıcı ortamda patojenik mikroorganizmaların oluşturduğu mikrobiyolojik kirlenmenin belirlenmesi, indikatör olarak adlandırılan belli mikroorganizmaların yardımıyla yapılmakta, bu iş için ise genel olarak koliform bakteri grubu kullanılmaktadır [3].

b) Organik kirlenme: Bu tür kirlenme alıcı ortamdaki organik madde derişiminin artmasından kaynaklanmaktadır. Su içerisindeki organik bileşikler; bitki ve hayvan artıklarının doğal bozunmasından, endüstriyel, kentsel ve zirai kirlenmeden ve atıksu arıtımı sırasındaki doğal organik maddelerle halojenürlerin tepkimelerinden ileri gelir. Alıcı ortamın kirlenmesi ile ilgili çalışmalarda genellikle kirliliğine neden olan organik kirleticiler ayrı ayrı belirlenmemektedir. Bunun yerine, bu kirleticilerin

etkilerini gösteren Biyolojik Oksijen İstemi (BOİ), Kimyasal Oksijen İstemi (KOİ) gibi bazı parametreler kullanılmaktadır [3].

c) İnorganik kirlenme: Suya eklenen birçok madde, inorganik kirlenmeye neden olmaktadır. Bunların arasında demir, mangan, klorür, ağır metaller, azot, fosfor ve diğer birçok madde sayılabilir. Bu parametrelerin herbirinin çevreye etkisi farklı olup, doğanın bu kirleticileri zararsız hale getirmesi mümkün değildir [4].

Ağır metallerin etkileri; içerdiği metal iyonunun yapısına, çözünürlük değerine, redoks ve kompleks oluşturma yeteneğine, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb. gibi birçok parametreye bağlıdır. Bu nedenle içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum ağır metal konsantrasyonları, sınır değerleri ile sınırlandırılmıştır. Ayrıca bu değerler yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmektedir [1].

2.1.1. Atıksu Arıtım Yöntemleri

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak uygulanan başlıca üç çeşit arıtım yöntemi vardır [5].

1. Mekanik yöntemler: Bu yöntemler atık suyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri katı maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemlerden başlıcaları şu şekilde sıralanabilir; ızgara ve elekler ile arıtım, dengeleme havuzları ile arıtım, çöktürme, yüzdürme ve yağ ayırma [5,6].

2. Biyolojik yöntemler: Bu yöntemlerde kendi ağırlığı ile çökemeyen asılı ya da kolloidal tanecikler ile çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından giderilmesi sağlanır. Mikroorganizmalar bu maddeleri aerobik koşullarda besin ve enerji kaynağı olarak kullanır. Biyolojik arıtma yöntemleri, sistemde oksijenin olup olmamasına bağlı olarak, aerobik ve anaerobik olmak üzere ikiye ayrılır [5].

3. Kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler: Kimyasal arıtma prosesleri atıksudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar. Kimyasal arıtma proseslerinde daha az zararlı veya zararsız atıklar oluşur. Kimyasal arıtım

yöntemleri şu şekilde sıralanabilir: pH ve nötralizasyon, pıhtılaştırma ve topaklaştırma, kimyasal çöktürme, dezenfeksiyon vb [6].

Aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, ters ozmoz, elektrodializ, kimyasal indirgeme, yükseltgeme gibi fizikokimyasal yöntemler suların daha ileri düzeyde arıtılması için kullanılan diğer yöntemlerdir [3].

2.1.2. Atıksu Arıtımında Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere adsorbant ya da adsorbat denir. Adsorbatlar bir ya da birden fazla sayıda olabilir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbant ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [2,7].

Atık sularda bulunan ağır metaller ve boyar maddeler hem insanlar hem de diğer canlılar için oldukça zehirli elementlerdir. Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Çevremizdeki ağır metal miktarı artmaya devam ederken kirli bölgelerin rehabilitasyonu işleminde kullanılan yöntemlerin önemi giderek artmaktadır. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Atıksulardan kirlenmelerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verime sahip olması bakımından tercih edilir bir konumdadır [8,9].

Atıksulardan boyarmadde arıtımında ise çeşitli biyolojik ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bununla birlikte birçok boyarmadde karmaşık organik yapısından dolayı biyolojik olarak bozunmaya, yükseltgenmeye ve ışığa karşı dirençlidirler. Bu durum, araştırmacıları atık su arıtımında daha etkili yöntemler bulmaya yöneltmektedir. Bu yöntemlerden birisi olan adsorpsiyon, kolay uygulanabilir olmasının yanında, diğer yöntemlere göre daha az atık içermesi, yüksek verimde boya arıtımı sağlayabilmesi ve düşük maliyetli olması gibi üstünlüklere sahiptir [10, 11].

2.2. Ağır Metaller

Ağır metal, periyodik cetvelin üçüncü ya da daha yüksek periyodunda bulunan metaller için kullanılan ve bilimsel olmayan bir deyimdir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere altmıştan fazla metal dahildir [9].

Ağır metaller doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade edebildiği gibi, doğal ve bozulan sistemlerde düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalar için zehir etkisi olan elementleri de ifade etmektedir. Ağır metaller, zehirlilik derecesine ve canlı bünyesindeki işlevlerine göre sınıflandırılabilir [8]. Bilinen en zararlı ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve civadır (Hg). Bu metaller her derişimde zehirlidir ve biyolojik işlevleri yoktur. İkinci grup metaller arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) insan bünyesine biyokimyasal açıdan gerekli değildir. Üçüncü grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelmektedir. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se'nin fazlasının nükleik asitlerle etkileşimiyle kanserojen etki gösterdiği bilinmektedir [8,9].

2.2.1. Atıksulardan Ağır Metal Giderimi

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınıminin olduğu görülmektedir. Temel endüstrilerden atılan metal türleri her endüstride farklı türde ve miktarda olmaktadır [9].

Çizelge 2.1. Temel Endüstrilerden Atılan Metal Türleri [9]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayii	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayii	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımı, temelde kimyasal olarak metal iyonunun çökebilen bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanır. Çöktürmede başlıca üç tür yöntem kullanılır [3].

1)İndirgeme- çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal çökebilen bir bileşik şekline indirgendikten sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltir ve istenilen metal ortamdaki ayrılmış olur. Bu yöntem özellikle kromlu atıkların arıtımında kullanılır [3,4].

2)Yükseltgeme-çökeltme yöntemi: Bu yöntemle indirgenmiş metal kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür. Bu tür bir atık arıtma prosesinde birbirini takip eden üç basamak vardır; havalandırma, sedimantasyon ve filtrasyon. Atıksu havalandırma havuzunda yükseltgenme tamamlanıncaya kadar tutulduktan sonra, bir filtre ile yükseltgenmiş metali sudan ayrılır. Kolay yükseltgenmeyen metaller için havalandırma yeterli olmadığından prosese kimyasal yükseltgeme basamağı da eklenir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıksular için kullanılır [3,4].

3) Nötralizasyon-çökeltme yöntemi: Bakır, çinko, nikel, demir, krom içeren atıksularda nötralizasyonla bu metaller nötralize edilerek çökeltir ve ortamdaki uzaklaştırılır [3,4].

Ağır metal kirliliği içeren atıksuların arıtımında kullanılan bir diğer temel yöntem ise iyon değiştirilmedir. Bu yöntem metal iyonlarının elektrostatik kuvvetlerle fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır [5].

2.2.2.Bakır

Bakır, 1B geçiş grubu elementidir ve atom numarası 29'dur. Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir [9].

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapıları canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti bakteriyel madde ve böcek zehiri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır [10]. Pestisidlerde yer alan bakır iyonları sağlık açısından çok tehlikelidir. Az miktarda bakır iyonu alınması vücudun bakır dengesini bozmakta, enzim aktivitesini engellemekte, karaciğer, beyin ve böbreklerin normal çalışmasını bozmaktadır. Ayrıca bakır iyonu bitkilerde uzun süre kalabilir. Örneğin; elma ağaçlarında giderek azalmakla birlikte 12 hafta varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir [9].

Bakırın içme suyuyla yüksek miktarda alınımı sonucunda bulantı, kusma, ishal, karın krampları, karaciğer ve böbrek yetmezliği (1 yaşın altındaki çocuklarda 14 günden fazla 1000 µg/l'den daha yüksek miktarda bakır içeren suya maruz kalma sonucunda) gözlenebilmektedir. Yetişkinler için karaciğer yetmezliği ya da Wilson hastalığı olanlar bakıra karşı daha duyarlıdır [10].

2.2.2.1. Bakır(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Maden, metal kaplama, elektrokaplama, metal işleme, boya ve petrokimya endüstrileri atıksularında istenmeyen derişimlerde bakır(II) kirliliğine rastlanmaktadır. Bakır(II) içeren atıksularda bakır; bakır(I), bakır(II), bakır(III) (çok düşük derişimlerde), CuCO_3 (aq) veya organik kompleksleri şeklinde bulunur. Bakır düşük pH aralığında (pH 2.0-5.0) bakır(II) olarak bulunurken, daha yüksek pH'larda (pH 8.0-11.0) CuCO_3 şeklindedir. İndirgeyerek çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanma ve elektroliz gibi yöntemler ile bu iyonların atıksudan arıtımı sağlanır [6].

2.2.3.Çinko

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden birisidir. Bu üç metal başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile pirinç alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayinde de kullanım alanı bulmaktadır [6,9].

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatin ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir [6].

Çinkonun toksikolojik belirtileri mide krampı ve ishal şeklinde gözlenmektedir. Deney hayvanları üzerinde kanserojenik etkisi saptanmıştır [10].

2.2.3.1. Çinko(II) Kirliliği İçeren Atıksular ve Arıtım Yöntemleri

Çinko genel sanayi kolları olan otomotiv, azotlu gübre, cam, çimento, metal, petrol, plastik-sentetik madde, termik enerji ve çelik endüstrisinde geniş oranda kullanılmaktadır. Bu nedenle atık sular açısından incelenmektedir [6].

Endüstriyel kaplama çözeltileri genellikle, 5000-34000 mg/l civarında çinko içerir. Bu derişik çözeltiler, kontaminasyona neden olduğu için ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Literatürde, değişik atıksulardaki çinko derişiminin 1mg/l'den küçük, 100 mg/l'den büyük derişimlerde olabildiği görülmektedir. Fakat ortalama değerler 10-100 mg/l aralığında değişmektedir [4].

Atıksulardan çinko uzaklaştırma; kimyasal çöktürme, iyon derişimi ve buharlaştırma prosesleriyle gerçekleştirilebilir [4].

2.3. Boyar Maddeler

Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere 'boya' denir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile uygulanır. Boyanan yüzey, yağın kuruması ile oldukça kalın yeni bir tabaka ile kaplanır. Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise 'boyar madde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözümler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar [12].

Genellikle boya olarak isimlendirdiğimiz maddeler anorganik, tekstilde kullanılan boyar maddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. maddeleri gösterebiliriz. Boyar maddeler ise doğal kökenli olanların yanında büyük çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyar maddeler genellikle hayvanların salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilirler [12, 13].

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfinden sonra renk veren yeni bileşiklerin bulunmasıyla renk dizisine daha birçok boyar madde katılmıştır. Ancak sentetik boyar maddelerin keşfiyle çok daha çeşitli renk olanağına ve ucuz boyar maddelere kavuşulmuştur. Doğal kökenli boyar maddelerin elde edilmesi zor ve pahalıdır. Örneğin; mor renk elde edilmesi için kullanılan *Purpura* adlı deniz hayvanından 8000 kadarından 1 gram boyar madde çıkartılabilmektedir [14].

Genel olarak; boyar madde kromojen ve oksokromdan oluşur. Kromojen, kromofor olarak adlandırılan bir grup bulunduran aromatik bir yapıdır. Kromofor renk veren anlamındadır ve aşağıdaki kimyasal gruplar tarafından gösterilir [15]:

1. Nitroso grubu: $-NO$ (veya $=N-OH$)
2. Nitro grubu: $-NO_2$ (veya $=NO.OH$)
3. Azo grubu: $-N=N-$
4. Etilen grubu: $C=C$

5. Karbonil grubu: C=O
6. Karbon-azot grubu: C=NH ve -CH=N-
7. Kükürt grubu: C=S ve C-S-S-C

Bu gibi gruplar görünür spektrumda adsorbent bantların ortaya çıkmasına neden olarak, basit aromatik yapıya renk kazandırır [15].

2.3.1. Azo Boyar Maddeleri

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşit olması bakımından önemlidir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N = N-) grubu ile karakterize edilir. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır [15,16].

2.3.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir. Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir [12].

Temel anlamda bir sınıflandırma ile boyar maddeler üç grupta sınıflandırılabilir [16];

1. Anyonik Boyar Maddeler: Reaktif, direkt ve asit boyar maddeler
2. Katyonik Boyar Maddeler: Bazik boyar maddeler
3. İyonik Olmayan Boyar Maddeler: Dispers boyar maddeler

2.3.2.1. Anyonik (Asidik) Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler, öncelikle, yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyar maddelere asidik boyar maddeleri ismi de verilmektedir. Bunun nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmalarıdır. Asidik boyar maddeler kimyasal bakış açısından anyonik boyar maddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyar maddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yapmadıklarından asit boyar maddelerden değillerdir [12, 17].

Asit boyar maddeleri suda çözünen, bir veya daha fazla anyonik grup içeren (genellikle $-SO_3H$), özellikle yün ve poliamidlere uygulanan boyalardır. Asit boyar maddelerinin çoğu sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Moleküllerinde dörde kadar sülfonik asit grubu bulunur. Asit boyaların yün ve poliamid fiberler tarafından adsorpsiyonu farklı pH değerlerinde bulunan polimerik fonksiyonel grupların türüne ve boyanın hidrofobik olma özelliğine bağlıdır. Asidik boyaların sorpsiyonunu karakterize etmek için Langmuir tipi izotermler uygundur [17,18].

2.3.2.2. Katyonik (Bazik) Boyar Maddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar [19].

2.3.2.3. Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil gurupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözülebilen, bu nedenle de sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyar maddelerin elyaf içinde çözünmesi oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden

pratik değildir. Dispers boyar maddeler poliester, poliamit ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [15].

2.3.3. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesi

Asit mavisi 113 suda çözünebilen, anyonik, maksimum dalga boyu (λ_{max}) 580nm olan siyah toz bir boyadır. Kimyasal yapısında -N-N- bağı bulunmasından dolayı azo boyar maddeler sınıfına girer. Genel olarak tekstil endüstrisinde ipek, yün, naylon ve deri boyamada kullanılır. Ayrıca matbaa ve mürekkep sanayilerinde de kullanım alanı vardır [20]. Asit mavisi 113 boyar maddesinin genel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

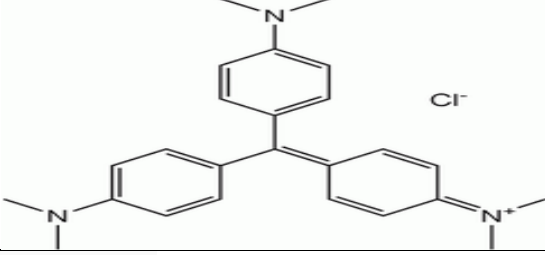
Çizelge 2.2. Asit mavisi 113 boyar maddesi özellikleri [20]

Moleküler Yapısı	
Moleküler Formülü	$C_{32}H_{21}N_5O_6S_2Na_2$
IUPAC Adı	Disodium 8-anilino-5-[[4-(3-sulfonatophenyl)azo]-1-naphthyl]azo]naphthalene-1-sulfonate
Moleküler Ağırlığı	681.65 g/mol
Suda Çözünürlüğü	40 g/l
Absorpsiyon Dalga Boyu	580 nm

2.3.4. Kristal Viyole Boyar Maddesi

Metil viyole 10B olarak da bilinen kristal viyole boyar maddesi suda çözünebilen toz hali siyah, sulu çözeltisi mor renkli olan bazik boyadır. Pozitif yüzey yüküne sahiptir. Genellikle tekstil endüstrisinde sıkça kullanılan bir tekstil boyasıdır. Ayrıca boya, matbaa ve mürekkep sanayilerinde de kullanılmaktadır. Kristal viyole boyar maddesinin bir diğer kullanım alanı ise tıbbi alandır. Gram boyama yöntemiyle gram pozitif bakterilerinin saptanmasında kullanılır [21,22]. Kristal viyole boyar maddesinin genel özellikleri Çizelge 2.3'de verilmektedir.

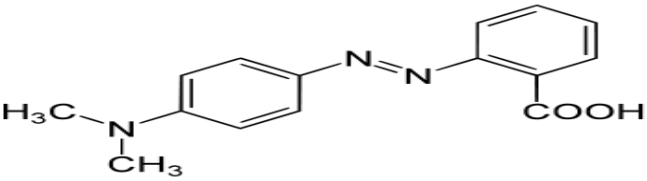
Çizelge 2.3. Kristal viyole boyar maddesi özellikleri [21,22]

Moleküler Yapısı	
Moleküler Formülü	C ₂₅ N ₃ H ₃₀ Cl
IUPAC Adı	Tris(4-(dimethylamino)phenyl)methyl cation chloride
Moleküler Ağırlığı	407.909 g/mol
Suda Çözünürlüğü	25°C'de çözünür
Absorpsiyon Dalga Boyu	586 nm

2.3.5. Metil Kırmızısı Boyar Maddesi

Metil kırmızısı, kırmızı renkli toz şeklinde, katyonik, yapısında -N-N- bağı olan bir azo boyar maddesidir. Genellikle pH 4.4'ün altında olduğu ortamda kırmızı, pH 6.4'nin üzerinde olduğu ortamlarda sarı ve pH'ın 4.4 ile 6.4 arasında olduğu ortamda ise sulu çözeltileri turuncu renklidir. Çoğunlukla pH indikatörü olarak kullanılır. Ayrıca tekstil endüstrisinde de kullanım alanı yaygındır [23, 24]. Metil kırmızısı boyar maddesinin genel özellikleri Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Metil kırmızısı boyar maddesi özellikleri [23, 24]

Moleküler Yapısı	
Moleküler Formülü	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂
IUPAC Adı	4-Dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid
Moleküler Ağırlığı	269.3 g/mol
Suda Çözünürlüğü	20 g/l
Absorpsiyon Dalga Boyu	540 nm

2.3.6. Boyar Madde İçeren Atık Sular ve Arıtım Yöntemleri

Boyar maddeler tekstil, deri, kağıt, gıda teknolojisi gibi birçok endüstri alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boyar maddelerin genellikle sentetik kökenli olması, karmaşık aromatik moleküler yapıları, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyonel gruplar içermesi boyar maddelerin kararlı yapıda olmasını sağlamakta ve doğada biyolojik olarak bozunabilirliğini daha da zorlaştırmaktadır [15].

Günümüzde yaklaşık 10,000 farklı ticari boyar madde ve pigment bulunmakla birlikte dünya çapında yıllık 700,000 tonun üzerinde bir üretim gerçekleştirilmektedir. Üretimi yapılan bu boyar madde ve pigmentlerin kullanımı esnasındaki kayıplar sonucunda yaklaşık %10-15'inin alıcı ortama verildiği tahmin edilmektedir [17]. Meydana gelen bu kirlilik alıcı ortamlarda estetik görüntüyü bozmakta, suyun ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü azaltmakta, dolayısıyla sudaki yaşamın fotosentetik aktivitesini etkilemesinin yanı sıra toksik etkilere de neden olmaktadır [9].

Boyar maddelerin atık sulardan arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, koagülasyon ve flokülasyon, ters ozmos ve adsorpsiyon olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullanılan etkili ve iyi bilinen yöntemlerden birisidir [18]

3. ADSORPSİYON TEORİSİ

3.1. Adsorpsiyon Mekanizması ve Türleri

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [25].

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Van Der Waals Adsorpsiyonu)

Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat yüzeyi tamamen kaplar. Adsorpsiyon çok tabakalı ve

rejenerasyonu kolaydır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaştırılmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür [26].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görölen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözönen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözönen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artısıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır [25, 26].

3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [27, 28].

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorplamaya etki eden faktörlerin başlıcaları, yüzey alanı, adsorbentin yapısı ve parçacık boyutu, karıştıırma hızı, adsorbatın çözönlüğü, ortamın pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır. Ayrıca suda çözönebilen bir madde, suda çözönemeyen diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorblamayı etkilemektedir. Adsorbatın gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Çok bileşenli çözelti içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni aynı çözöcöde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [29].

3.2.1. Adsorbent ve Adsorbatın Yapısı ve Özellikleri

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelen bir olay olduğundan, maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda katı adsorbentlerin kullanımı adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Adsorbentın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbentın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı hesaplanır. Adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktarda artmaktadır [2].

Adsorbent tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkiler. Adsorblama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Sabit boyuttaki parçacıkların adsorblama hızı ve adsorblama oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentın dozajı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentın boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz adsorbentın adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentın adsorplama hızından daha büyüktür [30].

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorplanan miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşim o kadar kuvvetli ve adsorplanan miktar da o kadar düşük olur [31].

Adsorblama miktarı ve hızı çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Değişik derişim değerlerinde, birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorbent tarafından adsorblanan molekül miktarı da değişecektir. Adsorpsiyon ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalacağından, adsorblamanın da yavaşlanması beklenmelidir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır [29, 31].

3.2.2. pH

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biri de pH'dır. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması yani, hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilirler. Örneğin katyonik iyonların yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenirken, anyonik iyonların düşük pH değerlerinde adsorbe olmaları beklenir. Bunun sebebi adsorbat yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. Genel olarak organik kirleticilerin sudan adsorplanması, azalan pH değeri ile birlikte artmaktadır. pH parametresinin etkisi, adsorplayıcının cinsine, çözeltideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir [28,30].

3.2.3. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorbent partikülünün gözeneklerine doğru sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir [30].

Adsorplama işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genel itibariyle sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyonda sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir [8].

3.2.4. Temas Süresi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden en önemli etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplama miktarında bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorblama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmaya birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentin gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının

daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz adsorbentlerde denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlerde ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır [27,28].

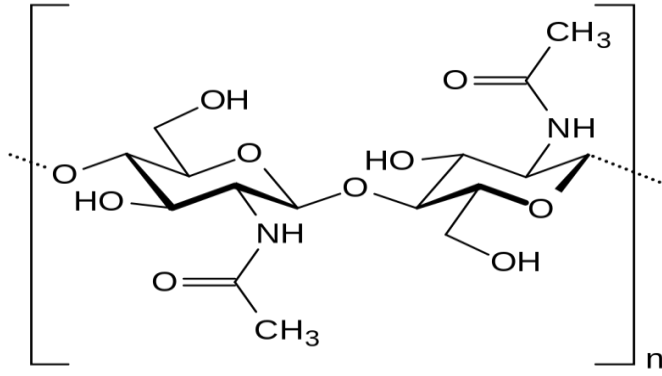
3.3. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar [11].

Belirtilen bu dezavantajlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal gideriminde üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorbent olan kitosan ve kitin çok kullanılmaktadır. Kitosan ve kitin, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin'de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğu için kitosan ve kitin düşük maliyetlidir [32].

3.3.1. Kitin

Kitin yunanca kökenli bir kelime olup, zırh anlamına gelmektedir. Selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan biyopolimerdir. Kitin eklemli hayvanlarda dış iskeletin temel yapı maddesidir. İstakoz, karides, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundan, bazı omurgasızlardan ve funguslardan elde edilir ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Yengeç ve istakoz gibi kabukluların, böceklerin dış iskeletinden başka kondroidin olarak da göz merceğinin, tendonların, kıkırdağın yapısında bulunur. Sellüloz, bitkiler için nasıl önemli temel yapı taşı ise kitin ve türevleri de diğer canlılar için önemli yapı taşlarıdır [32].



Şekil1. Kitin'in polimerik yapısı

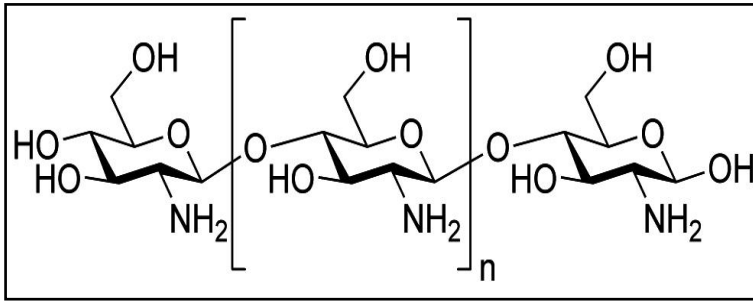
3.3.2. Kitosan

Kitosan, kitinin alkali ortamda deasetilasyonu ile elde edilen önemli bir amino polisakkarittir. Kitinin yüksek sıcaklıkta sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda distilasyonu sonucu yapı kitosana dönüşmektedir. Kitosan ucuz sayılabilecek, yüksek elde edilebilirliği olan, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen bir maddedir [2].

Polisakkaritler birçok hidroksil grubuna sahip doğal polimerlerdir ve büyük çoğunluğu canlı organizmalarla oldukça iyi uyumlanabilirliğe sahiptirler. Hem kitin hem de kitosan kimyasal olarak selüloza benzer, yalnızca genel karbonhidrat yapısındaki iki numaralı karbona bağlı gruplarında farklılık vardır. Bu gruplar kitinde N-asetil, kitosanda amin, selülozda ise hidroksildir [7].

Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde genellikle kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasını ve çözünürlüğünün de yükselmesini sağlar. Ayrıca kitosanın çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle yüksek hidrofilikliği vardır ve adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir. Bu özelliklere sahip olması açısından da kitosanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olma özelliği vardır. Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı, metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verecek özelliktedir [7,8].

Öte yandan kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile adsorbent olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsorpsiyonunun daha da artırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği görülmüştür [33].



Şekil2. Kitosan'ın polimerik yapısı

3.3.3. Polimerik Partiküller

Adsorpsiyonda adsorbent olarak polimerik partikül kullanımı uygulanan yeni yaklaşımlardandır. Bu yaklaşımla kullanılan adsorbentler bir taşıyıcı matriks ve buna takılı fonksiyonel guruplardan oluşur. Matriks olarak ilk uygulamalarda silika, alüminyum oksit, cam vb. gibi inorganik taşıyıcılar kullanılmıştır. Günümüzde polimerler inorganik esaslı taşıyıcı matrikslerin yerini tamamen almış durumdadır. Bunun en önemli nedeni sentetik polimerik matrikslerin istenilen şekilde (partikül, fiber, membran vb.) kolaylıkla üretilebilmeleri ve istenilen fonksiyonel gurupları içerecek şekilde modifiye edilebilmeleridir [34].

Uzaklaştırılması gereken kirlilikler çevre sularında genellikle iyon ya da farklı anyonlarla birleşmiş kompleksler şeklinde bulunmaktadır. İyon değiştirme işlemlerinde bunlar taşıyıcı üzerindeki fonksiyonel guruplar ile kompleks oluşturmaktadır. Bu bakımdan bir spesifik adsorbentin en önemli özelliği taşıdığı

fonksiyonel guruptur. Bu guruplar genellikle oksijen, azot, kükürt atomları içermektedir. Azot yapıda birincil, ikincil ve üçüncül amin; oksijen, fenol, karbonil, karboksil, hidroksil, eter veya tiyoeter ve disülfid gurupları şeklinde bulunmaktadır. Bunlardan oksijen ve azot içeren guruplar kuvvetli, kükürt içeren guruplar zayıf baz gibi davranırlar. Fonksiyonel gurubu kükürt içeren polimerlerden bazıları ise zayıf asidik özellik gösterir ve değerli metallerin geri kazanımında kullanılır. Polimerik taşıyıcılar üzerine fonksiyonel gurupların takılması ya kimyasal reaksiyon ile ya da monomerik ligandlardan çıkılarak yapılmaktadır. Polimerik matriks üzerine uygun spesifik fonksiyonel gurupların yerleştirilmesi ile elde edilen adsorbentler kullanılarak adsorpsiyonda kirlilik yaratan iyonlar seçici olarak adsorbentlerle etkileşip kompleks oluşturarak istenilen ayırma işleminin gerçekleştirilmesini sağlarlar [34, 35].

4.DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

4.1.Başlangıç Adsorpsiyon Hızlarının ve Denge Adsorpsiyon Verimliliklerinin Hesaplanması

Adsorpsiyon ilk hızı r , zamana karşı birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarının (q : mg adsorplanan madde/ g sorbent) değişimini gösteren eğrilere $t=0$ anında çizilen teğetlerin eğimlerinden hesaplanır. Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı q , adsorplanan madde derişiminin (C_{ads}), adsorpsiyon ortamındaki adsorplayıcı derişimine ($m_{sorbent}$: g sorbent/ l çözelti) bölünmesi ile bulunur. Ayrıca, q_{eq} (mg adsorplanan madde / g sorbent) ise dengedeki birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarıdır.

Adsorpsiyon verimi (% Ads) ise adsorpsiyon dengeye geldiğindeki adsorplanan madde konsantrasyonunun (C_{ads} : mg madde/ l çözelti), adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (C_i)'ne oranlanmasıyla adsorpsiyon verimi ve bu oranın 100 ile çarpılmasıyla % Adsorpsiyon bulunur.

4.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözültide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorbent yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözültideki derişimi sabit kalır. Adsorbent ile

adsorplanan madde miktarı, adsorplananın derişiminin ve sıcaklığın fonksiyonudur [36]. Genellikle adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine (C_{eq}) karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan çözünen miktarı (q_{eq}) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden, tek bileşenin olduğu sistemler için izoterm modellerinden başlıcaları sırasıyla Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, BET, Tempkin ve Koble-Corrigan izoterm modelleridir. Ayrıca bu tek bileşenli sistem izotermelerinden türetilmiş çok bileşenli izoterm modelleri de bulunmaktadır. Çok bileşenli izoterm modelleri de birden fazla kirletici içeren atık suların adsorpsiyonunda kullanılmaktadır [37, 38].

4.2.1. Tek Bileşenli Adsorpsiyon İzotermeleri

4.2.1.1. Langmuir Modeli

Langmuir modeline göre, adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır ve bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Adsorlanan bileşenler adsorbent yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluşturur. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler. Langmuir modeli, seyreltik çözültideki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir [12, 39].

Langmuir modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$q_{eq} = \frac{a C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$$

Burada,

$$a = q_s \cdot b$$

C_{eq} :Dengede adsorplanmadan çözültide kalan madde derişimi (mg/l),

b: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabittir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$b = A e^{-\Delta H/RT}$$

q_s : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Langmuir modelinin doğrusallaştırılmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{b}{a} + \frac{1}{a C_{eq}}$$

b/a, y eksenini kesim noktasından, Langmuir sabitleri olan a ise eğimden hesaplanır [37].

Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L ($R_L = (1 / (1 + b C_0))$) gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir. R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır [13].

4.2.1.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (a), yüzey örtüsünün (q) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır [12]:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan maddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($l^{-n} mg^{1-1/n} / g$),

n: Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Freundlich modelinin doğrusallaştırılmış şekli aşağıdaki eşitlikteki gibidir:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir [12].

4.2.1.3. Redlich-Peterson Modeli

Redlich-Peterson izotermi, ampirik formülünde üç parametre içeren, hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin özelliklerini taşıyan hibrid bir izotermdir. Aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [40]:

$$q_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^\beta}$$

Bu denklemde,

C_{eq} : Denge konsantrasyonu (mg/l);

q_{eq} : Adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g);

K_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti (l/g);

a_R : Redlich–Peterson izoterm sabiti ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}^{-\beta}$);

β : Redlich–Peterson izoterm üssüdür.

Bu izoterm modelinde pay'da konsantrasyonla lineer bir ilişki söz konusuken payda'da ise üstel bir ilişki bulunmaktadır. İzotermin çok yönlü olmasından dolayı hem homojen hem de heterojen sistemler için uygulanabilmektedir. Ayrıca bu izoterm heterojen yüzeyler için denge halini ifade eder ve heterojenlik sabiti olan β değeri ile belirtilir [41].

Üç izoterm sabitinin belirlenmesi zor olduğu için pratik uygulamalarda Langmuir ve Freundlich izotermeleri gibi kullanılmamaktadır. Burada β değeri 0 ile 1 arası değerler alır. β değeri 0 değerine yaklaştığında yüksek konsantrasyonlarda izoterm Freundlich modeline uyum sağlarken, β değeri 1 değerine yaklaştığında düşük konsantrasyonlarda izoterm Langmuir modeline uyum gösterir [42].

4.2.2. Çok Bileşenli Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

4.2.2.1. Çok Bileşenli Langmuir Modeli

Bu model tek bileşenli Langmuir modeli ile aynı varsayımlara dayanır. Bileşenler için ayrıca özdeş doygunluk kapasiteleri önerir. Çok bileşenli Langmuir modeli aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_{i,d} = \frac{a_i \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot C_{j,d}}$$

Bu eşitlikte; a_i ve b_j tek bileşenli adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen verilerdir [7].

Ayrıca iki bileşenli sistemler için dört parametrelili Langmuir İzoterm modeli de mevcuttur. Bu model aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$q_{eq,1} = \frac{a_1 \cdot C_{eq,1}}{1 + b_1 \cdot C_{eq,1}} \times \left[1 + \frac{K_2 \cdot C_{o,2}}{K_1 \cdot C_{o,1} + K_2 \cdot C_{o,2}} \right]$$

$$q_{eq,2} = \frac{a_2 \cdot C_{eq,2}}{1 + b_2 \cdot C_{eq,2}} \times \left[1 + \frac{K_1 \cdot C_{o,1}}{K_1 \cdot C_{o,1} + K_2 \cdot C_{o,2}} \right]$$

Burada a_i ve b_i tek bileşenli sistemlerden elde edilirken, K_i ikili sistem adsorpsiyonundan elde edilir [36].

4.2.2.2. Çok Bileşenli Freundlich Modeli

Çok bileşenli Freundlich izotermi; N bileşenli bir sistemde, i bileşeni için aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_{i,d} = K_{Fi}^0 \cdot C_{i,d} \cdot \left(\sum_{j=1}^N K_{Fij} \cdot C_{i,d} \right)^{n_i^0 - 1}$$

Bu eşitlikte K_{Fi}^0 ve n_i^0 terimleri tek bileşenli sistem verilerinden sağlanır. K_{Fij} kat sayısı ise çok bileşenli sistemlerin adsorpsiyon deneysel verilerinden hesaplanır [7].

Ayrıca iki bileşenli sistemler için çok parametrelili Freundlich İzoterm modeli de mevcuttur. Bu model aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$q_{eq,1} = \frac{a_1^0 \cdot C_{eq,1}^{b_1^0 + b_{11}}}{C_{eq,1}^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_{eq,2}^{b_{12}}}$$

$$q_{eq,2} = \frac{a_2^0 \cdot C_{eq,2}^{b_2^0 + b_{22}}}{C_{eq,2}^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_{eq,1}^{b_{21}}}$$

Burada a_i^0 ve b_i^0 tek bileşenli sistemlerden hesaplanarak kullanılırken, diğer parametreler ise çok bileşenli sistemlerin adsorpsiyon deneysel verilerinden hesaplanır [36].

4.2.2.3. Çok Bileşenli Redlich Peterson İzoterm Modeli

Çok bileşenli karışımlar için amprik olarak geliştirilen üç parametrelili Redlich Peterson İzotermi aşağıda verilmiştir.

$$q_{i,d} = \frac{K_{R,i} \cdot C_{i,d}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} \cdot C_{j,d}^{\beta_j}}$$

Bu eşitlikteki parametrelerin tümü tek bileşenli Redlich Peterson izoterm modelinden elde edilen parametrelerdir [7].

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Aritma tesisi tasarımında kinetik parametrelerin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon kinetik parametrelerinin belirlenmesi için Yalancı Birinci dereceden (Pseudo I. Derece) ve Yalancı İkinci dereceden (PseudoII. Derece) kinetik modelleri kullanılabilir [43].

4.3.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} t$$

Burada, q_{eq} denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t (dk) ise temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden, teorik q_{eq} değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır [44].

4.3.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdakigibi ifade edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t$$

Burada, q_{eq} denge anında adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 (g/mg. dk) hız sabitidir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ şeklindedir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır [45].

5. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

5.1. Deney Düzeneği

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli karıştırmalı düzende sabit sıcaklık, pH ve karıştırma hızında Şekil 5.1'deki deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve boyar madde konsantrasyonu ile adsorbent türü parametre olarak incelenmiştir. Bu amaçla adsorpsiyon çalışmaları 25°C'de, pH 5'de, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 ml'lik çalışma hacminde, 24 saat nihai süre ile gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında adsorpsiyon ortamından alınan örnekler Hermle Z300 cihazında santrifüjlendikten sonra belirli konsantrasyonlara seyreltilip ağır metal iyonu örnekleri için Thermo Scientific ICE 300 AA spektrometre cihazında, boyar madde örnekleri için de Spectronic 20 Genesys UV spektrofotometre cihazında analiz edilmiştir.



Şekil 5.1. Adsorpsiyon çalışmaları deney düzeneği

5.2. Ağır Metal İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları

Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında optimum pH ve optimum sorbent miktarını belirlemek için başlangıç deneyleri yapılarak pH'ın 5 ve sorbent miktarının da 0.8g olmasına karar verilmiştir.

Bakır(II) ve çinko(II) ağır metal iyonlarının sulu çözeltilerden kitin ve kitosana adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kaplarda 25°C'de, pH 5'de, 150 rpm karıştırma hızında, 0.8g sorbent kullanılarak ve başlangıç metal derişimi 25, 50, 100, 150 ve 200 mg/l olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bakır(II) ve çinko(II) iyonu içeren çözeltiler sırasıyla $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinden stok çözelti olarak 1'lük balon jöjeye konsantrasyonları 1g/l olacak şekilde hazırlanıp deneylerde istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için ise 0.1M ve 1M'lık NaOH ve HNO_3 çözeltileri hazırlanıp kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 1440 dk) apendorfa alınan 1.5ml'lik örnekler 5000 rpm'de 5dk santrifüjlendikten sonra 25ml'lik ve 100ml'lik balon jöjelere konsantrasyonları 1 mg/l olacak şekilde seyreltilerek atomik absorpsiyon cihazında analiz edilmiştir. Bu analizlerde kullanılacak standart çözeltiler ise bakır için 0.5 ppm, 0.8 ppm ve 1 ppm, çinko analizleri için ise 0.5 ppm, 0.75 ppm ve 1 ppm olarak hazırlanmıştır. Analizden gelen sonuçlar seyreltme oranlarıyla çarpılarak hesaplamalarda kullanılmıştır.

5.3. Polimerik Partikül Adsorbentleriyle Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları

Polimerik partiküllerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ağır metal iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan başlangıç deneylerindeki sonuçlardan en yüksek verimin elde edildiği bakır(II) iyonu ile polimerik partikül adsorpsiyonu çalışmaları devam ettirilmiştir.

Yapılan deneylerde Kromatek (Ankara) firmasından temin edilen belirli boyut aralıklarındaki aşağıdaki mikropolimerik küreler kullanılmıştır.

- GDMA-MAA (metakrilik asit içeren poli-gliseroldimetakrilat) ,(yüzey yükü negatif), (5 μm)

- GDMA-AMPS (sülfonik asit içeren poli-giliseroldimetakrilat) ,(yüzey yükü negatif), (5 µm)
- HPMA-Cl (3-kloro-2-hidroksi propilmetakrilat) ,(yüzey yükü negatif), (2-6µm)
- TEA(Poly(3-chloro-2-hydroxypropylmethacrylate-co-ethylene dimethacrylate), (yüzey yükü pozitif), (40-150 µm)

Polimerik partiküllerle yapılan bakır(II) iyonu giderimi çalışmaları 25°C'de, 150 rpm karıştırma hızında, 50 ml çalışma hacminde, 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda, pH 4 ve pH 5'de, adsorbent miktarı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon ortamından belirli zaman aralıklarında (0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120 dk) apendofa alınan 1.5 ml'lik örnekler 5000 rpm'de 5dk santrifüjlendikten sonra 25 ml'lik ve balon jodelere konsantrasyonları 1 mg/l olacak şekilde seyreltilerek atomik absorpsiyon cihazında analiz edilmiştir.

Suda süspansiyon şeklinde bulunan polimerik partiküllerden GDMA-MAA, GDMA-AMPS ve TEA ile yapılan deneylerde adsorbent miktarları ml'ye karşılık gelen kuru ağırlıkları hesaplanarak adsorpsiyon ortamına konulmuştur.

5.4. Boyar Madde Adsorpsiyonu Çalışmaları

Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında da ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarındaki koşullar olan pH 5 ve 0.8 g sorbent miktarı kullanılmıştır. Bunun nedeni tez çalışmasının devamında ağır metal ile boyar maddelerin ikili sistem adsorpsiyonunun da incelenecek olmasıdır.

Boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında Merck firmasından temin edilen negatif yüzey yüklü (anyonik) asit mavisi 113 ile pozitif yüzey yüklü (katyonik) kristal viyole ve metil kırmızısı boyar maddeleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 25°C'de, 150 rpm karıştırma hızında, 150 ml çalışma hacminde, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/l başlangıç konsantrasyonlarında, 0.8 g kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak pH 5 'de gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 1440 dk) 1.5 ml'lik apendofa alınan örnekler 5000 rpm'de 5dk santrifüjlendikten sonra balon jodelere 1.5 mg/l'ye seyreltilmiştir. Seyreltilen örnekler UV Spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiştir. Boya analizleri için gereken dalga boyları (λ_{max}) ve kalibrasyon grafikleri her boya için ayrı ayrı belirli konsantrasyon aralığında UV spektrofotometre cihazında dalga boyu taraması ve

absorbans ölçümü yapılarak bulunmuştur. Bulunan dalga boylarında da kalibrasyon grafikleri çizilerek adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Boyaların çizilen kalibrasyon grafikleri Ekler bölümünde verilmiştir.

5.5. İkili sistem Adsorpsiyonu Çalışmaları

Bakır(II) ve çinko(II) tekli sistem ağır metal iyonu adsorpsiyonu deneylerinden en fazla verimin elde edildiği bakır(II) ile boyar maddelerin ikili sistem adsorpsiyonları incelenmiştir. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113, kristal viyole ve metil kırmızısı boyalarının ayrı ayrı ikili sistemlerinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunu deneylerinde, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, 100 mg/l'den 500 mg/l'ye kadar değiştirilen boyar madde derişimleri sabit tutulmuştur. Deneyler; 25°C'de pH 5'de, 0.8 g sorbent varlığında 150 rpm karıştırma hızında ve 150 ml çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

Bu tez çalışmasında çinko(II) ve bakır(II) iyonlarının ve boyar maddelerin (asit mavisi 113, kristal viyole, metil kırmızısı) kitin ve kitosan (595-841µm) üzerine adsorpsiyonu kesikli karıştırmalı kaplarda, pH 5 değerinde, 0.8 g sorbent varlığında, başlangıç madde konsantrasyonu değiştirilerek tekli sistem adsorpsiyonu olarak incelenmiştir.

Ayrıca, tekli sistem ağır metal adsorpsiyonlarında polimerik partiküllerin verimliliklerini araştırmak amacıyla da deneyler yapılmıştır. Deneylerde en fazla verimin elde edildiği bakır(II) iyonu ile polimerik partikül adsorpsiyonu çalışmalarına devam edilerek pH ve sorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan polimerik adsorbentler ise GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMA-CL ve TEA polimerik partikülleridir.

Deney sonuçlarına göre yüksek giderim gösteren ağır metal iyonu olan bakır(II) ile boyar maddelerin ağır metal iyonu-boyar madde şeklinde ikili kombinasyonları ikili sistem adsorpsiyonu olarak incelenmiştir. Bu amaçla; bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113, kristal viyole ve metil kırmızısı boyalarının ayrı ayrı ikili sistem adsorpsiyonları incelenmiştir.

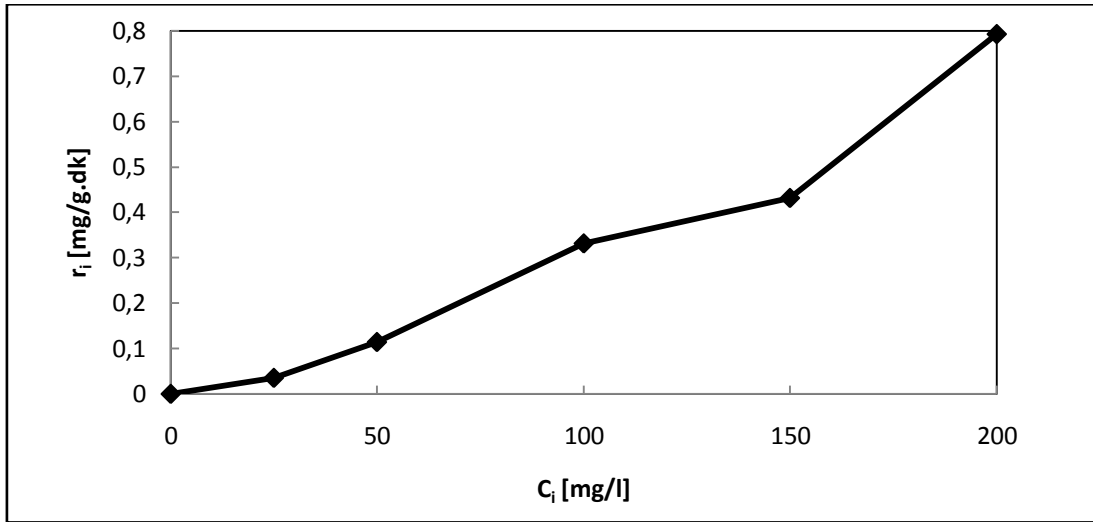
Sonuçlar, adsorpsiyon ilk hızları, birim sorbent başına dengede adsorplanan madde miktarları ve verim değerleri % giderim cinsinden verilmiştir. Denge metal ve boyar madde gideriminin adsorpsiyon izoterm ve kinetik modellerine uyumları incelenerek adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır.

6.1. Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları

6.1.1. Bakır(II) İyonlarının Kitin Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0,8 g olacak şekilde başlangıç metal iyonu konsantrasyonları değiştirilerek (25, 50, 100, 150, 200 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.1'de başlangıç bakır(II) iyon derişiminin kitin üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, başlangıç bakır(II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek hıza 200 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır.



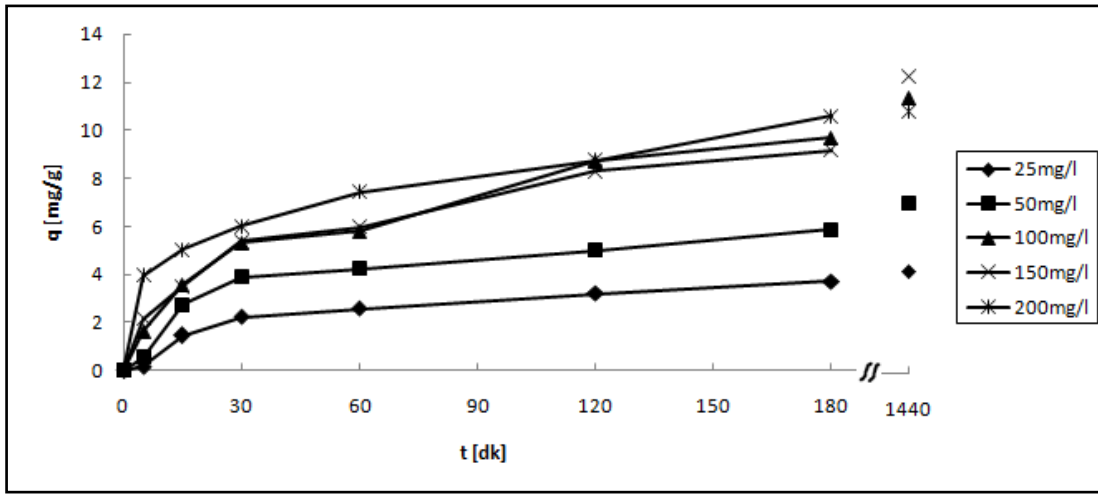
Şekil 6.1. Bakır(II) iyonunun kitine adsorpsiyonunda başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm).

Çizelge 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'deki sonuçlar incelendiğinde başlangıç bakır(II) iyonu derişimi arttıkça birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan metal miktarı artmış, % adsorpsiyon değerleri ise azalmıştır. Maksimum % adsorpsiyon verimine %78.9 ile 25 mg/l başlangıç bakır(II) konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

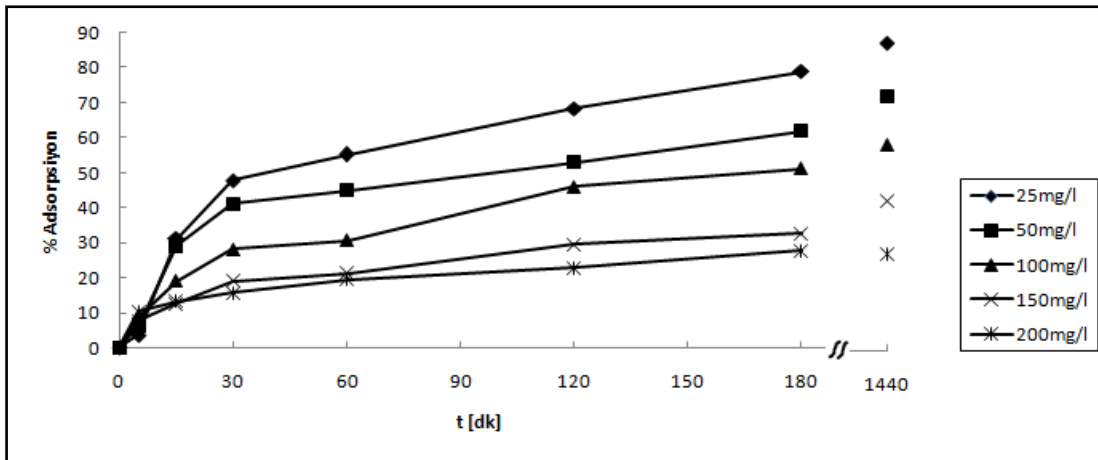
Buna karşılık, maksimum q_{eq} değerine ise 10.61 mg/g ile 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişiminde ulaşılmıştır.

Çizelge 6.1. Artan başlangıç bakır(II) konsantrasyonlarında, bakır(II) iyonlarının kitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8g$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
25.07	0.035	3.71	19.79	78.9
50.53	0.114	5.87	31.33	62
100.85	0.332	9.70	51.73	51.3
150.75	0.432	9.18	48.99	32.5
202.80	0.793	10.61	56.59	27.9



Şekil 6.2. Artan başlangıç bakır(II) iyonu derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitine adsorplanan bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8g$, 150 rpm).

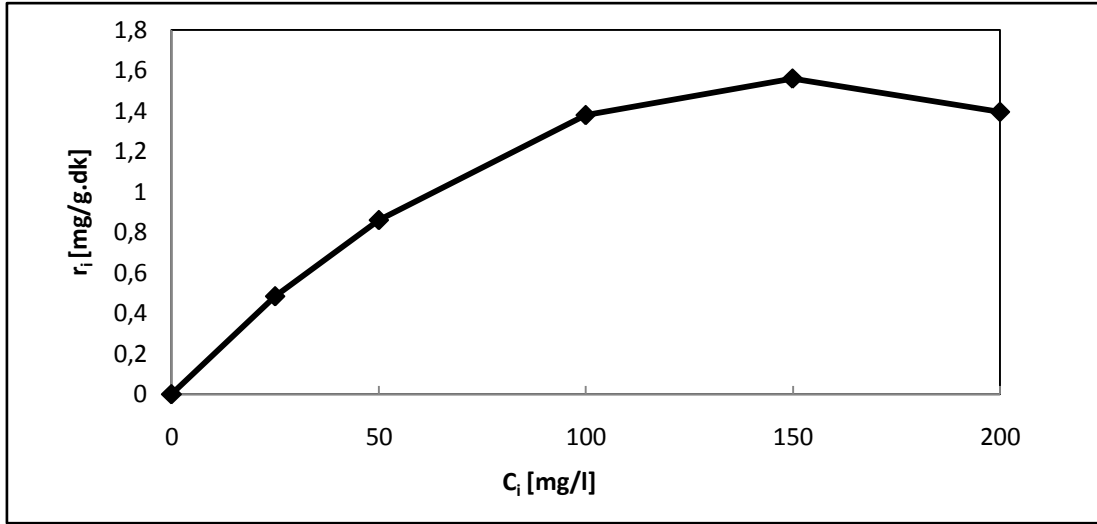


Şekil 6.3. Artan başlangıç bakır(II) iyonu derişimlerinde, kitine bakır(II) adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8g$, 150rpm).

6.1.2. Bakır(II) İyonlarının Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0.8 g olacak şekilde başlangıç metal iyonu konsantrasyonları değiştirilerek (25, 50, 100, 150, 200 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Bakır(II) iyonlarının kitosan üzerine adsorpsiyon ilk hızları incelendiğinde Şekil 6.4'deki grafik elde edilmiştir. Buna göre başlangıç metal iyonu konsantrasyonu artarken adsorpsiyon ilk hızı da artmıştır ancak ilk hız 150 mg/l başlangıç konsantrasyonunda maksimum değer aldıktan sonra artan başlangıç konsantrasyonu ile azalmıştır.

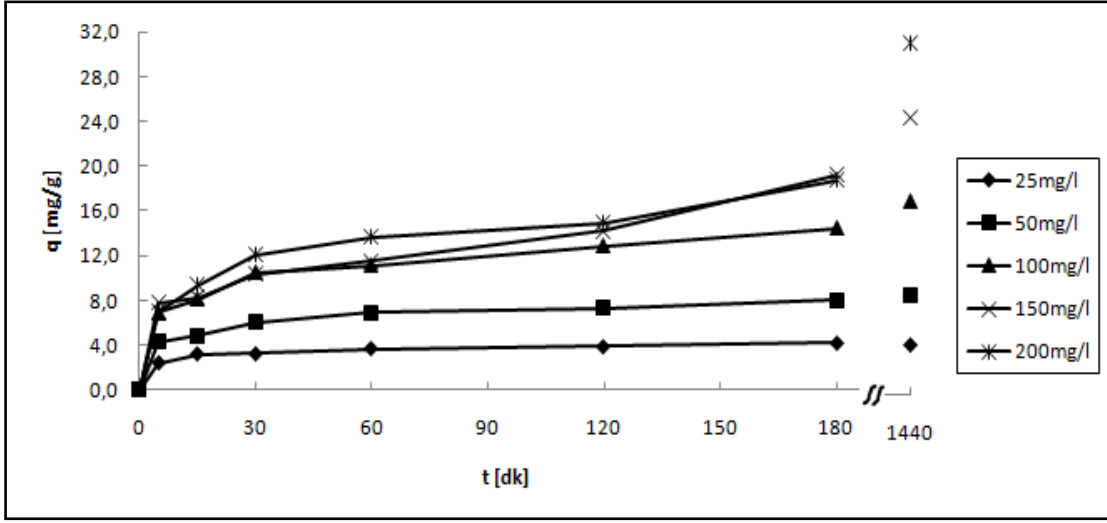


Şekil 6.4. Bakır(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunda başlangıç bakır(II) derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150rpm).

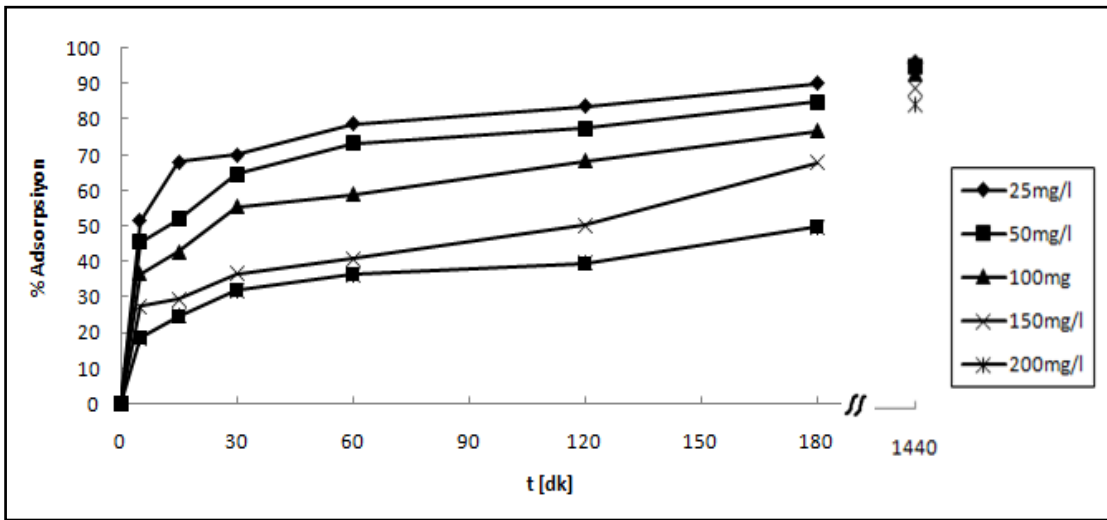
Bakır(II) iyonunun kitosan üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında Çizelge 6.2, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'daki sonuçlara göre %90.2 maksimum adsorpsiyon verimine en düşük başlangıç konsantrasyonu olan 25 mg/l'de ulaşılmıştır. En yüksek birim sorbent başına dengede adsorplanan bakır(II) miktarına ise 19.19 mg/g değeri ile 150 mg/l başlangıç metal konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

Çizelge 6.2. Artan başlangıç bakır(II) konsantrasyonlarında, bakır(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
25.05	0.485	4.23	22.60	90.2
50.31	0.861	8.02	42.77	85
100.72	1.381	14.5	77.35	76.8
151.00	1.56	19.19	102.38	67.8
201.42	1.397	18.77	100.11	49.7



Şekil 6.5. Artan başlangıç bakır(II) iyonu derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitosana adsorplanan bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

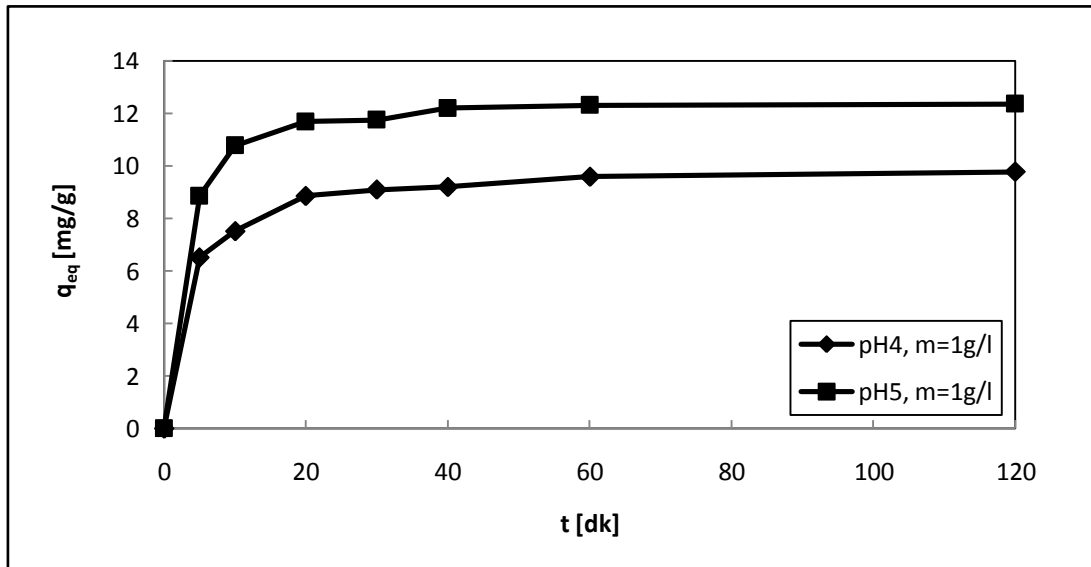


Şekil 6.6. Artan başlangıç bakır(II) iyonu derişimlerinde, kitosana bakır(II) adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

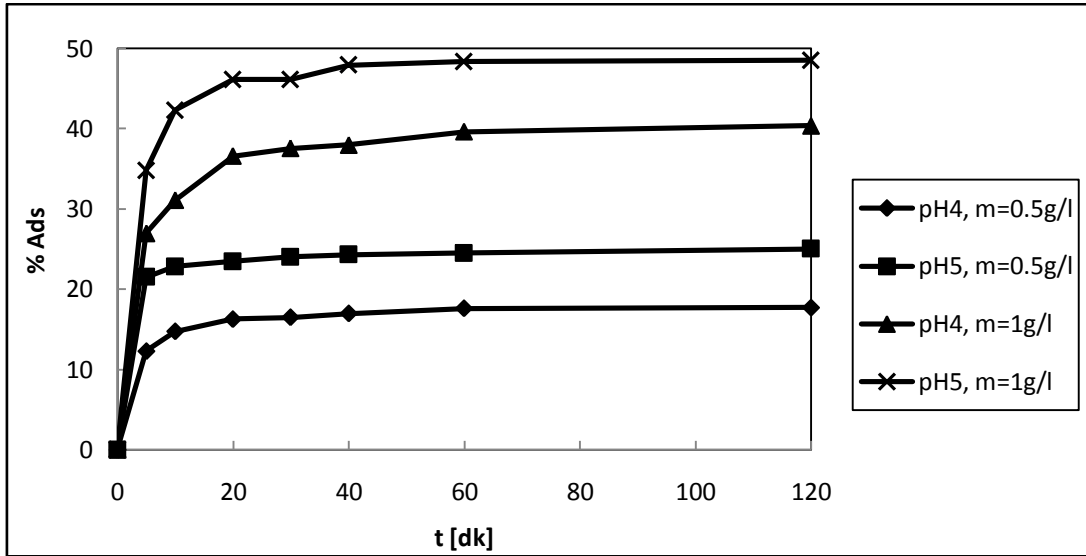
6.1.3. Bakır(II) İyonlarının Polimerik Partiküller Üzerine Adsorpsiyonu

6.1.3.1. Bakır(II) İyonlarının GDMA-MAA Partikülü Üzerine Adsorpsiyonu

Bakır(II) iyonlarının GDMA-MAA polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonunda 25 mg/l başlangıç metal iyonu konsantrasyonunda Şekil 6.7'de görüldüğü gibi ilk 20dk'da hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir ve adsorpsiyon dengesine 2 saat sonunda ulaşılmıştır. Bakır(II) iyonlarının GDMA-MAA polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonu pH 4.0 ve 5.0' de araştırılmış, maksimum adsorpsiyona pH 5' de ulaşılmıştır. Çizelge 6.3'deki sonuçlara göre; adsorpsiyon ortamındaki sorbent derişimi arttıkça, adsorplayıcı miktarının artmasından dolayı dengede adsorplanan bakır iyonu derişimleri artarken, birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan bakır iyonu miktarının da arttığı görülmektedir. pH 5'de 1g/l sorbent miktarı ile yapılan deneyde %48.34 bakır(II) iyonu giderimi ve 12.32 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.



Şekil 6.7. Farklı pH' larda birim GDMA-MAA ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının zamanla değişimi (T=25°C, C_i=25 mg/l, m_{sorbent}= 1g/l, 150 rpm).



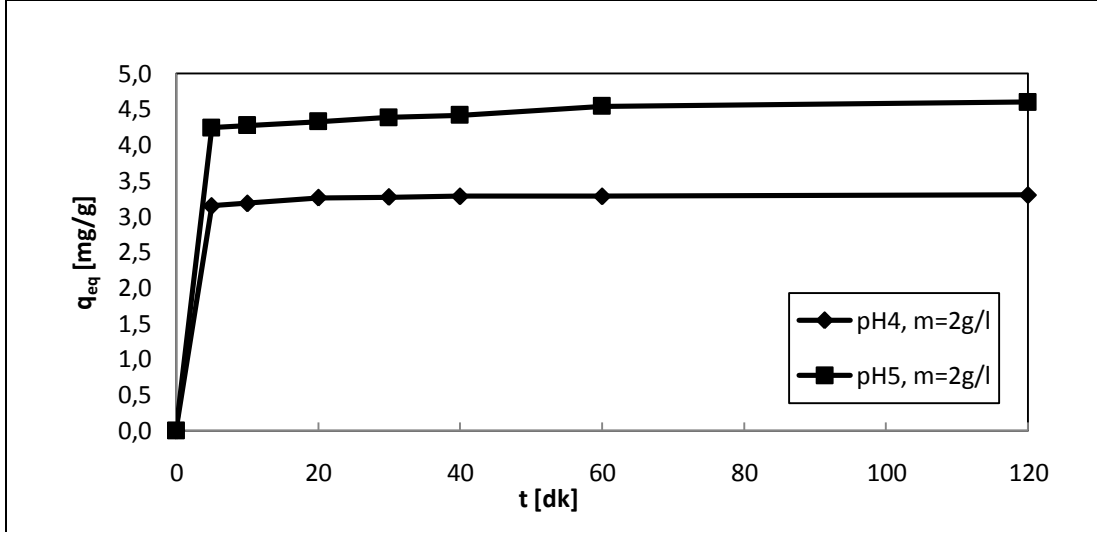
Şekil 6.8. Farklı pH ve sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun GDMA-MAA partikülü üzerine adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25$ mg/l, 150 rpm).

Çizelge 6.3. Farklı pH ve sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun GDMA-MAA partikülleri üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25$ mg/l, 150 rpm).

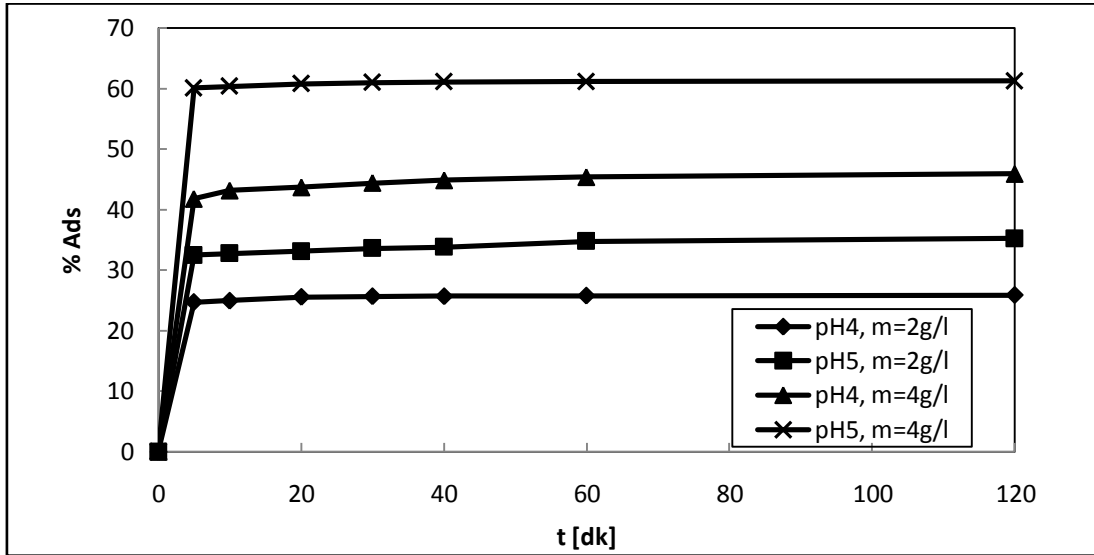
m_{sorbent} (g/l)	pH	C_{ads} (mg/l)	% Ads	q_{eq} (mg/g)	r_i (mg/g.dk)
0,5	4	4.39	17.56	8.81	1.23
	5	6.12	24.48	12.29	2.16
1	4	9.60	39.61	9.60	1.30
	5	12.32	48.34	12.32	1.77

6.1.3.2. Bakır(II) İyonunun GDMA-AMPS Partikülü Üzerine Adsorpsiyonu

25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda bakır(II) iyonlarının GDMA-AMPS polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonunda sorbent miktarının ve pH'in adsorpsiyon kapasitesi ve % giderim üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalar sonucunda Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Çizelge 6.4'deki sonuçlar elde edilmiştir. pH 5'de, 2 g/l sorbent kullanımında 4.53 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %34.76 verim elde edilirken, sorbent miktarı iki katına çıkarılıp 4 g/l kullanıldığında ise 3.35 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %61.17 verim elde edilmiştir. Adsorbent kullanım miktarı arttıkça beklenildiği üzere % giderim artmış, buna karşın adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.



Şekil 6.9. Farklı pH' larda birim GDMA-AMPS ağırlığı başına adsoplanan bakır(II) miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 2\text{ g/l}$, 150 rpm).



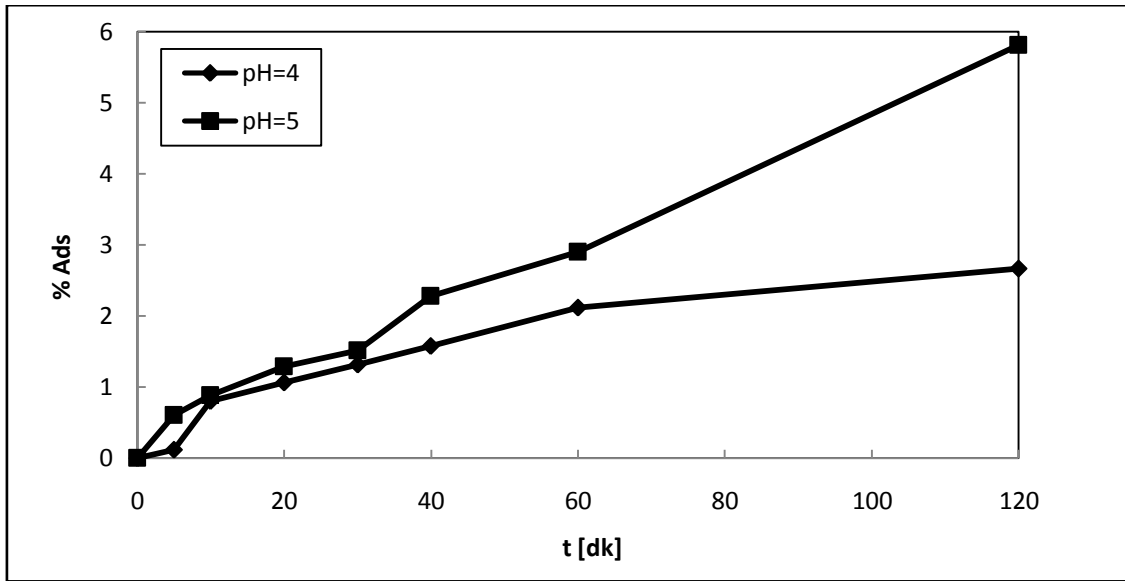
Şekil 6.10. Farklı pH ve sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun GDMA-AMPS partikülü üzerine adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, 150 rpm).

Çizelge 6.4. Farklı pH ve sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun GDMA-AMPS partikülleri üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, 150 rpm).

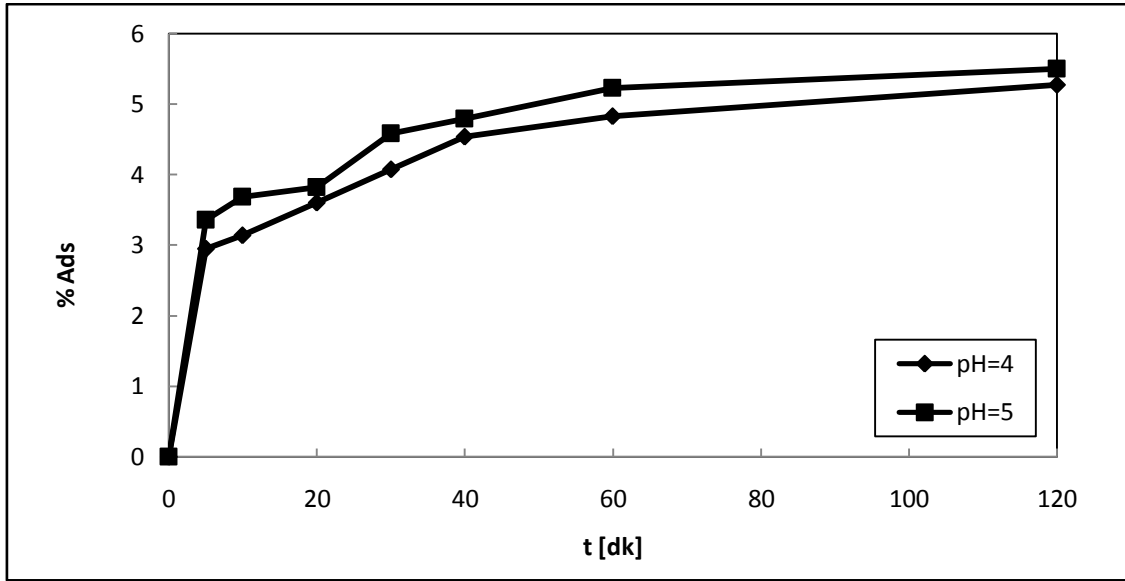
m_{sorbent} (g/l)	pH	C_{ads} (mg/l)	% Ads	q_{eq} (mg/g)	r_i (mg/g.dk)
2	4	6.56	25.74	3.28	0.62
	5	9.07	34.76	4.53	0.84
4	4	11.34	45.37	2.48	0.45
	5	15.29	61.17	3.35	0.65

6.1.3.3. Bakır(II) İyonunun HPMA-CL ve TEA Partikülleri Üzerine Adsorpsiyonu

Şekil 6.11, Şekil 6.12 ve Çizelge 6.5'deki sonuçlar incelendiğinde 25 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişiminde, 0.2 g sorbent miktarıyla pH 4 ve pH 5'de gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda HPMA-CL ve TEA polimerik partiküllerinin adsorpsiyon verim ve kapasitelerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bu polimerik partiküllerin pH 4-5 değerlerinde ve 25°C'deki bakır(II) adsorpsiyonu çalışmalarında sorbent olarak kullanılmaya uygun olmadıkları anlaşılmıştır. Bu durumun nedeni TEA partiküllerinin pozitif yüzey yüklerine sahip olmasıdır. HPMA-CL partikülleri için ise negatif yüzey yüküne sahip olmasına rağmen yüzey yük yoğunluğunun düşük olmasından dolayı pozitif yüklü bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda etkisiz kaldığı söylenebilir.



Şekil 6.11. Farklı pH'larda bakır(II) iyonunun HPMA-CL partikülü üzerine adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi (T=25°C, $m_{\text{sorbent}}= 0.2\text{g}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, 150 rpm).



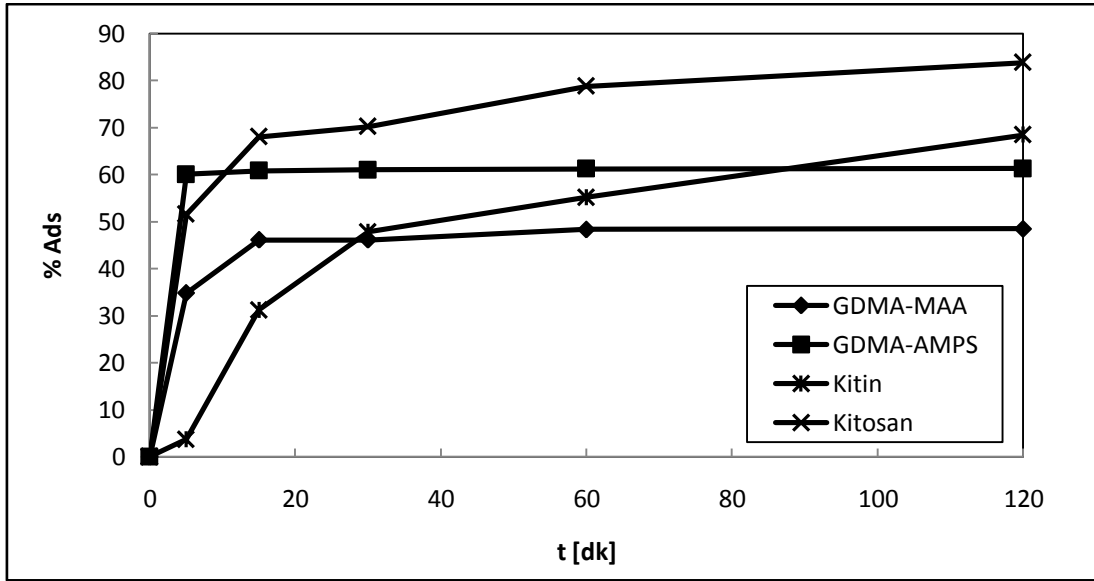
Şekil 6.12. Farklı pH'larda bakır(II) iyonunun TEA partikülü üzerine adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{sorbent}}= 0.2\text{g}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, 150 rpm).

Çizelge 6.5. Farklı pH'larda bakır(II) iyonunun HPMA-CL ve TEA partikülleri üzerine adsorpsiyonunda denge adsorpsiyon verileri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $C_i=25\text{ mg/l}$, $m_{\text{sorbent}}= 0,2\text{g}$, 150 rpm).

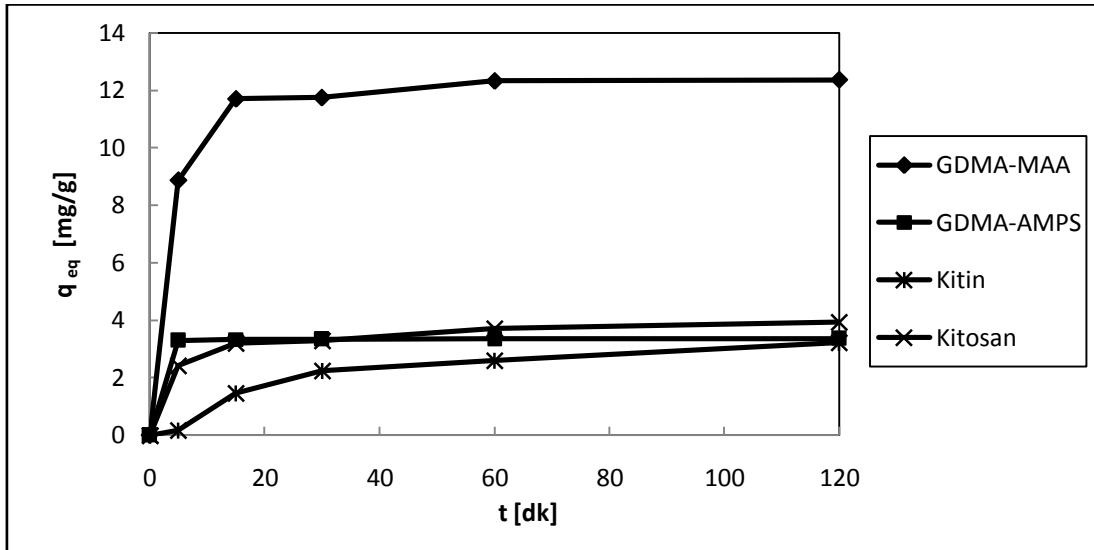
HPMA-CL				TEA			
pH	q_{eq} (mg/g)	% Ads	r_i (mg/g.dk)	pH	q_{eq} (mg/g)	% Ads	r_i (mg/g.dk)
4	0.18	2.66	0.002	4	0.35	5.27	0.040
5	0.39	5.81	0.008	5	0.36	5.50	0.044

6.1.4. Bakır(II) İyonu Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Kitin, kitosan ve GDMA-MAA ile GDMA-AMPS mikropolimerik partikülleri kullanılarak pH 5'de, 25 mg/l başlangıç bakır(II) derişiminde, adsorbentler için optimum sorbent miktarlarında gerçekleştirilen bakır(II) adsorpsiyonu çalışmalarında sonuçlar % Ads verimlilikleri, q_{eq} veri değerleri açısından karşılaştırılarak Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de verilmiştir. Şekil 6.13'e göre optimum sorbent miktarlarında bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda pH 5'de 25 mg/l başlangıç bakır(II) derişiminde en yüksek adsorpsiyon verimliliği gösteren adsorbentin kitin olduğu görülmektedir. Şekil 6.14'de ise bakır(II) iyonunun optimum sorbent miktarlarında elde edilen birim sorbent ağırlığı başına adsoplanan bakır(II) miktarı karşılaştırılmaktadır. Buna göre birim sorbent ağırlığı başına en fazla bakır(II) iyonu adsorplayan adsorbentin GDMA-MAA olduğu görülmektedir.



Şekil 6.13. Bakır(II) iyonunun, optimum sorbent miktarlarında GDMA-MAA, GDMA-AMPS, kitin ve kitosana adsorpsiyon verimliliğinin zamanla değişimi (T=25°C, C_i=25 mg/l, 150 rpm).



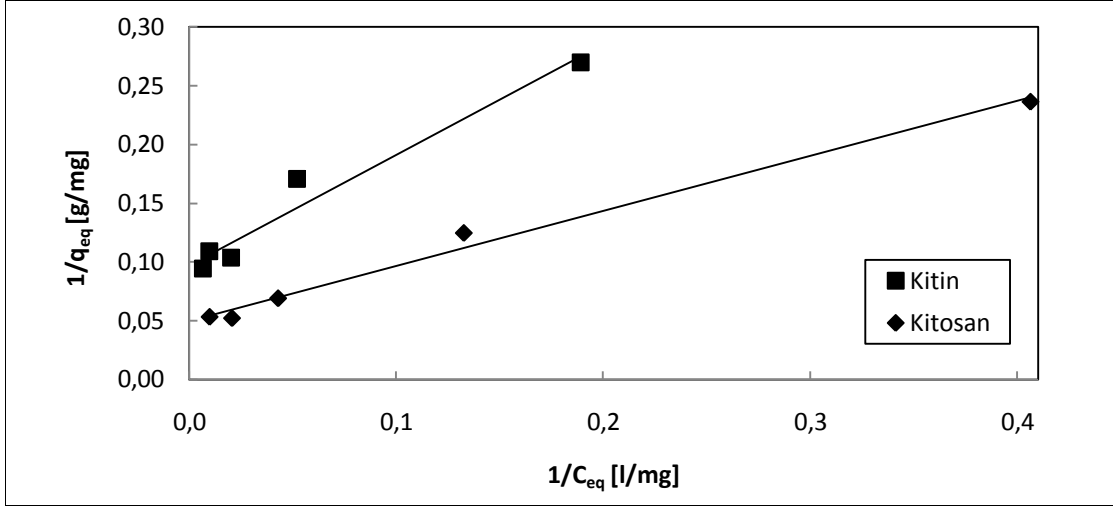
Şekil 6.14. Bakır(II) iyonunun, optimum sorbent miktarlarında GDMA-MAA, GDMA-AMPS, kitin ve kitosana adsorpsiyonunda, birim sorbent ağırlığı başına adsoplanan bakır(II) miktarının zamanla değişimi (T=25°C, C_i=25 mg/l, 150 rpm).

6.1.5. Bakır(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermine Uyumunun İncelenmesi

6.1.5.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum

Kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak bakır(II) adsorpsiyonu için, yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge değerleri Şekil 6.15'de Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiklerin eğimi ve y

eksenini kestiği değerlerden, Langmuir İzoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.15. Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir İzotermi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm).

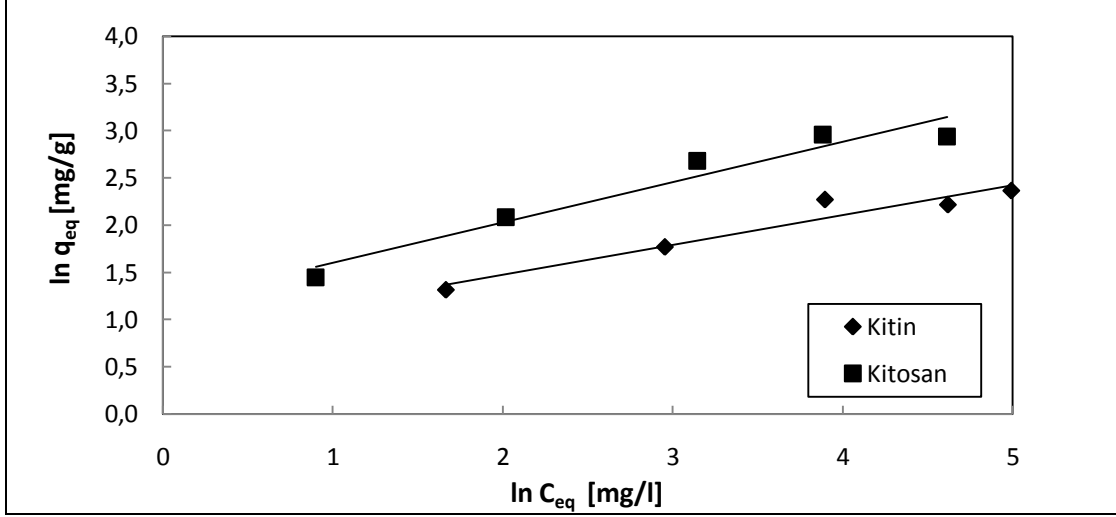
Çizelge 6.6. Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm).

Sorbent	a (l.g ⁻¹)	b (l.mg ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	R ²
Kitin	1.005	0.087	11.4	0.944
Kitosan	2.137	0.105	20.4	0.990

Çizelge 6.6'daki değerler incelendiğinde kitin ve kitosan adsorbentleri ile gerçekleştirilen bakır(II) adsorpsiyonlarının R² değerlerinin 1'e yakın olması sebebiyle Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Kitosanla bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir modeline daha iyi bir uyum elde edilmiştir. Ayrıca çizelgedeki q_s değerlerinden kitosanın tek tabaka adsorpsiyonunda, birim ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının kitininkinin yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Buna karşın b sabitlerinin birbirine yakın olması kitin ve kitosanın bakır(II) iyonlarına karşı afinitesinin ve adsorpsiyon enerjilerinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

6.1.5.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Şekil 6.16'da bakır(II) adsorpsiyonunda kitin ve kitosan için elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 6.7'de verilmektedir.



Şekil 6.16. Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich İzotermi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150rpm).

Çizelge 6.7. Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150rpm).

Sorbent	K _F (mg ^(1-1/n) g ⁻¹ l ⁿ)	n	R ²
Kitin	2.104	2.762	0.919
Kitosan	3.245	2.353	0.940

Çizelge 6.7'deki değerler incelendiğinde, kitosanın bakır(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitesinin, kitininkinden daha büyük olduğu görülmektedir. Her iki sorbent için elde edilen n değerlerinin 1' den büyük olması, adsorpsiyonun istenen düzeyde olduğunun bir göstergesidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi eğimi (1/n) adsorpsiyon şiddetinin bir ölçüsüdür. Kitosanla bakır iyonları kitine oranla daha şiddetli adsorplanmakta yani adsorpsiyon izotermi daha dik bir eğim vererek yükselmektedir. Bu durum izotermi üzerinde aynı C_{eq} değeri seçildiğinde, buna karşı gelen q_{eq} değerinin kitosanla bakır(II) adsorpsiyonunda daha yüksek olduğunu gösterir.

6.1.5.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyumun İncelenmesi

Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunun Redlich Peterson modeline uyumu ve izoterm sabitlerinin değerleri, MS Excel 2007 programındaki, çözücü eklentisi kullanılarak belirlenmiş ve Çizelge 6.8'de verilmiştir. Saptanan değerlerden q_{eq}'ye karşı C_{eq} grafiği çizilerek R² değerleri bulunmuştur. Kitin ve kitosan sorbentleri için bulunan R² değerleri, sırasıyla 0.895 ve 0.977 dir. Bu nedenle bakır(II)'nin özellikle

kitosana adsorpsiyonunun Redlich Peterson modeline iyi uyum gösterdiği söylenebilir.

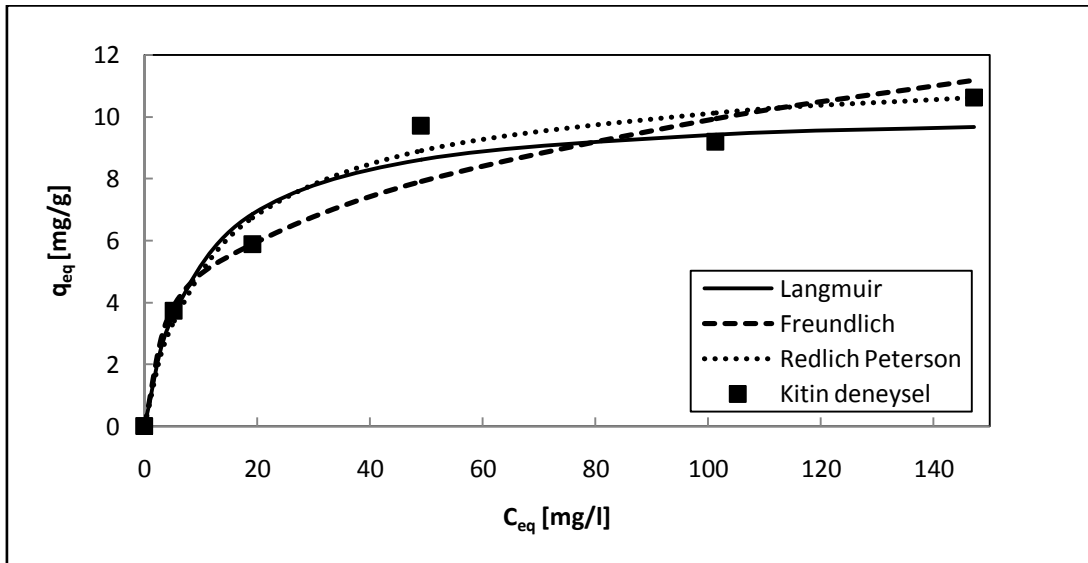
Langmuir izoterm modelinin modifiye edilmiş hali olan Redlich Peterson İzoterm modelindeki β üssel parametresinin değeri 0 ile 1 arasındadır ve 1 olması durumunda da Redlich Peterson modeli Langmuir modeline indirgenir. Bu duruma Çizelge 6.8’de kitosanın yaklaştığı görülmektedir.

Çizelge 6.8. Kitin ve kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunu için elde edilen Redlich Peterson adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

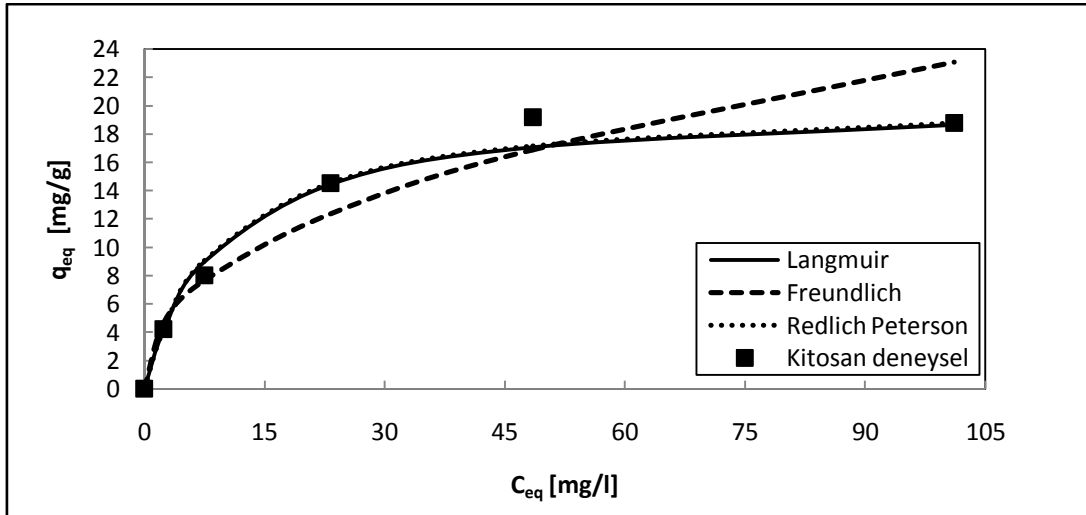
Sorbent	a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}^{-\beta}$)	K_R ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2	Ort % Hata
Kitin	0.093	0.989	0.966	0.895	9.901
Kitosan	0.106	2.169	0.998	0.977	4.85

6.1.5.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırması

Kitin ve kitosana bakır(II) adsorpsiyonunda uygulanan modellerin karşılaştırılması ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığının anlaşılabilmesi için deneysel C_{eq} ’ a karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_{eq} değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 6.17 ve Şekil 6.18 oluşturulmuştur. Şekil 6.17 incelendiğinde kitin ile Bakır(II) adsorpsiyonunda deneysel değerlerin en iyi Langmuir modeli ile temsil edildiği söylenebilir. Şekil 6.18’e göre kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için deneysel izoterme en çok yaklaşan Langmuir izotermidir.



Şekil 6.17. Kitin ile bakır(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

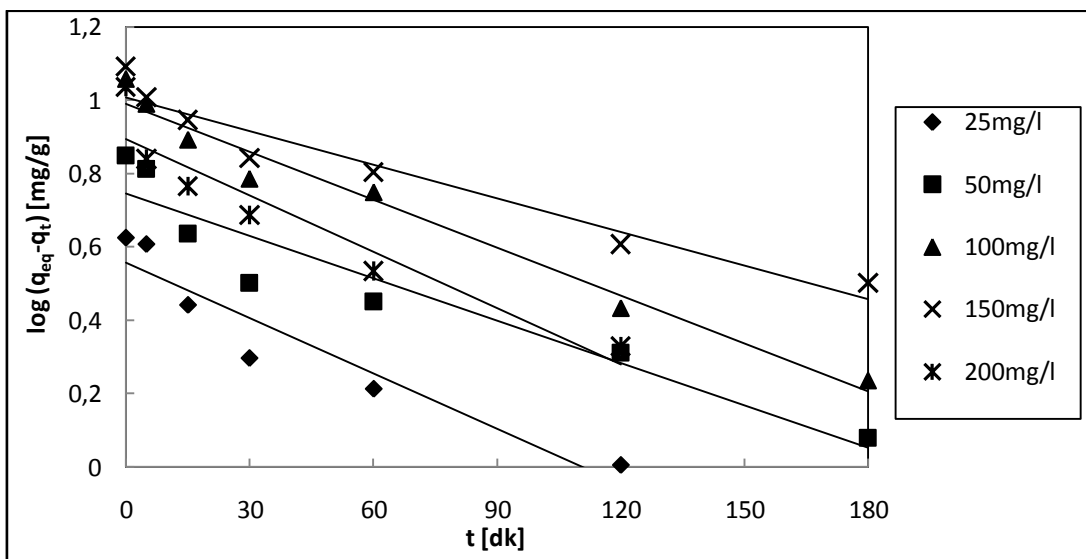


Şekil 6.18. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

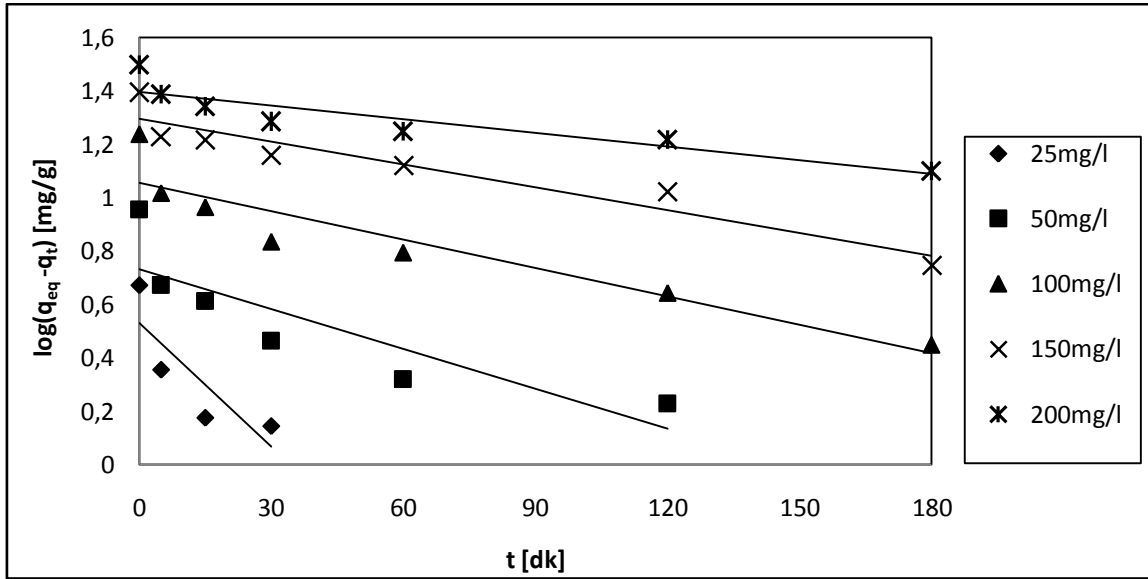
6.1.6. Bakır(II) İyonun Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

6.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde bakır(II) iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu deneysel verilerin t' ye karşı $\log(q_{eq}-q_t)$ ' nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.19 ve Şekil 6.20'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı birinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.9 ile Çizelge 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.19. Kitin ile bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).



Şekil 6.20. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

Çizelge 6.9. Kitin ile bakır(II) adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
25.07	4.228	3.614	14.52	0.012	0.901
50.53	7.075	5.559	21.42	0.007	0.904
100.85	11.426	9.772	14.47	0.009	0.973
150.75	12.359	10.162	17.77	0.007	0.939
202.80	10.878	7.834	27.98	0.012	0.894

Çizelge 6.10. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).

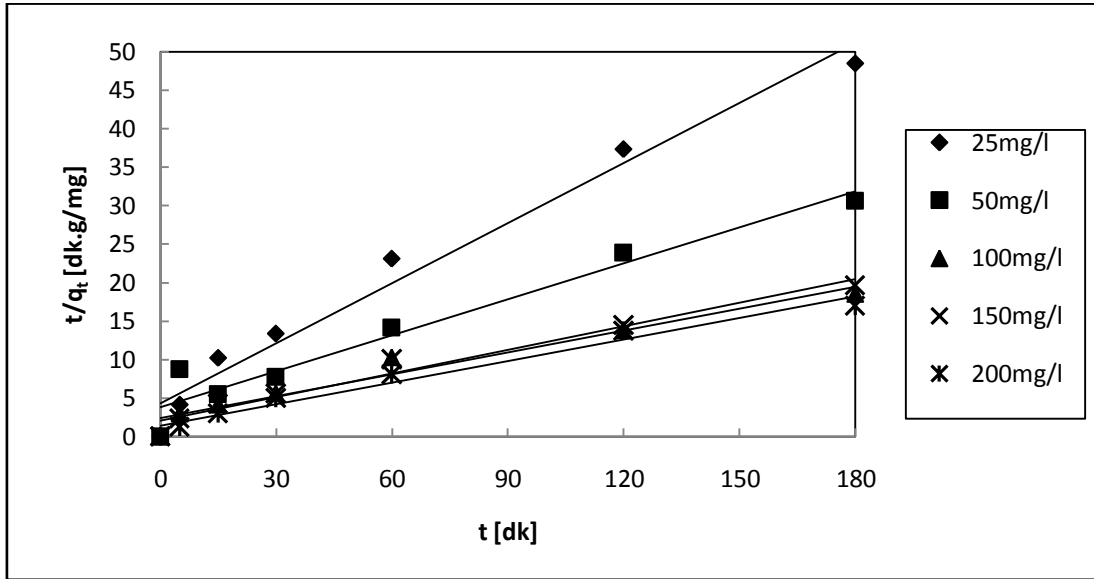
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_1 (1/dk)	R^2
25.05	4.695	2.393	27.83	0.035	0.712
50.31	8.832	5.176	38.76	0.012	0.744
100.72	17.322	11.376	34.32	0.007	0.869
151.00	24.798	19.679	20.64	0.005	0.91
201.42	31.368	24.889	20.65	0.002	0.823

Çizelge 6.9 incelendiğinde kitin ile bakır(II) adsorpsiyonunda yalancı birinci derece hız sabiti olan k_1 artan başlangıç bakır(II) konsantrasyonuna karşı peş peşe azalan ve artan bir eğilim göstererek 0.007 ile 0.012 arasında değerler almıştır. Buna

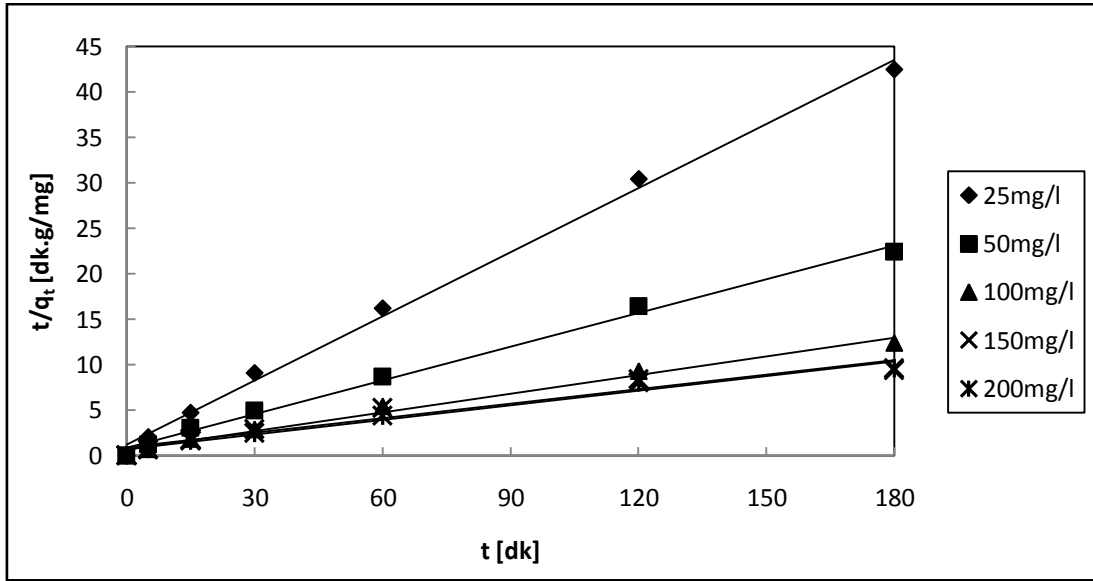
karşın k_1 değerleri kitosan adsorpsiyonu için Çizelge 6.10'da görüldüğü gibi artan başlangıç bakır(II) derişimiyle azalmaktadır. Ayrıca korelasyon değerlerini karşılaştıracak olursak, yalancı birinci derece hız kinetiğine kitinle gerçekleştirilen bakır(II) adsorpsiyonu daha çok uymaktadır.

6.1.6.2.Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde bakır(II) iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu deneysel verilerin t' ye karşı t/q_t ' nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.11 ile Çizelge 6.12' de verilmiştir.



Şekil 6.21. Kitin ile bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150rpm).



Şekil 6.22. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.11. Kitin ile bakır(II) adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
25.07	3.711	3.846	3.63	0.016	0.975
50.53	5.875	6.452	9.82	0.006	0.946
100.85	9.701	10.638	9.65	0.004	0.954
150.75	9.187	9.804	6.71	0.005	0.969
202.80	10.612	10.753	1.32	0.006	0.972

Çizelge 6.12. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
25.05	4.238	4.255	0.40	0.045	0.996
50.31	8.02	8.13	1.37	0.018	0.994
100.72	14.505	14.706	1.38	0.007	0.988
151.00	19.198	18.868	1.71	0.003	0.940
201.42	18.772	18.519	1.34	0.005	0.973

Çizelge 6.11 incelendiğinde kitin ile bakır(II) adsorpsiyonu için elde edilen R^2 değerleri 0.975 ile 0.946 arasında değişmektedir. Yalancı ikinci derece hız sabiti ise 0.016 ile 0.004 arasında değerler almaktadır. Kitosan ile bakır(II) adsorpsiyonu için de Çizelge 6.12'deki R^2 değerlerinin 0.996 ile 0.940 arasında değiştiği

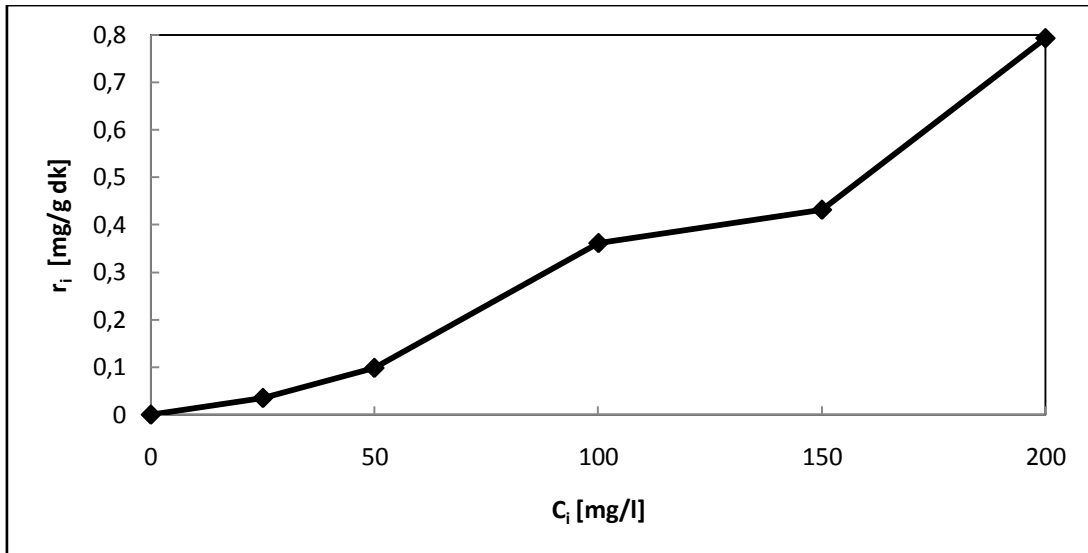
görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ise artan bakır(II) derişimiyle azalan bir eğilim göstermektedir. Çizelgelerdeki korelasyon değerleri incelendiğinde bakır(II)'nin kitine adsorpsiyonunun kinetik modeli hem yalancı birinci dereceden hem de yalancı ikinci dereceden kinetik modelle temsil edilebilir. Deneysel ve teorik q_{eq} değerleri karşılaştırıldığında ise bakır(II)'in kitine adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu görülür. Bakır(II)'in kitosana adsorpsiyonu ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymaktadır.

6.2. Çinko(II) İyonu Adsorpsiyonu Çalışmaları

6.2.1.Çinko(II) İyonlarının Kitin Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0,8 g olacak şekilde başlangıç metal iyonu derişimleri değiştirilerek (25, 50, 100, 150, 200 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.23'de çinko(II) iyonlarının kitine adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, başlangıç çinko(II) derişimi arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı gözlenmiştir. En yüksek hıza 0.793 mg/g.dk değeri ile 200 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır.



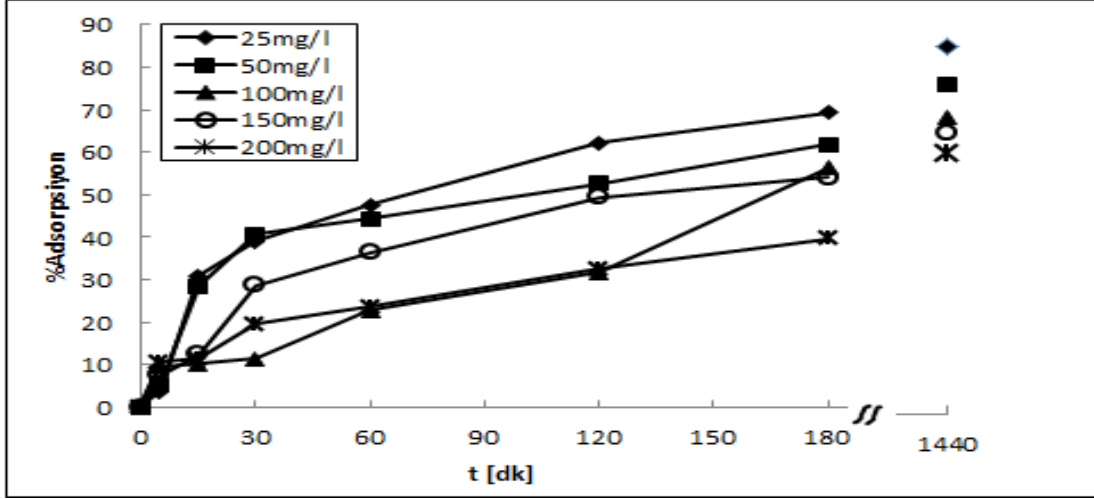
Şekil 6.23. Çinko(II) iyonunun kitine adsorpsiyonunda başlangıç çinko(II) derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

Çizelge 6.13, Şekil 6.24 ve Şekil 6.25'deki sonuçlar incelendiğinde maksimum % adsorpsiyon verimine % 69.3 ile 25 mg/l başlangıç çinko(II) konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Buna karşılık, maksimum birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan metal miktarına ise 15.26 mg/g ile 150.39 mg/l başlangıç çinko(II) derişiminde ulaşılmıştır. Çinko(II) iyonlarının kitine adsorpsiyonunda başlangıç metal derişimi arttırıldığında % adsorpsiyonun azaldığı, buna karşın q_{eq} değerlerinin arttığı görülmüştür.

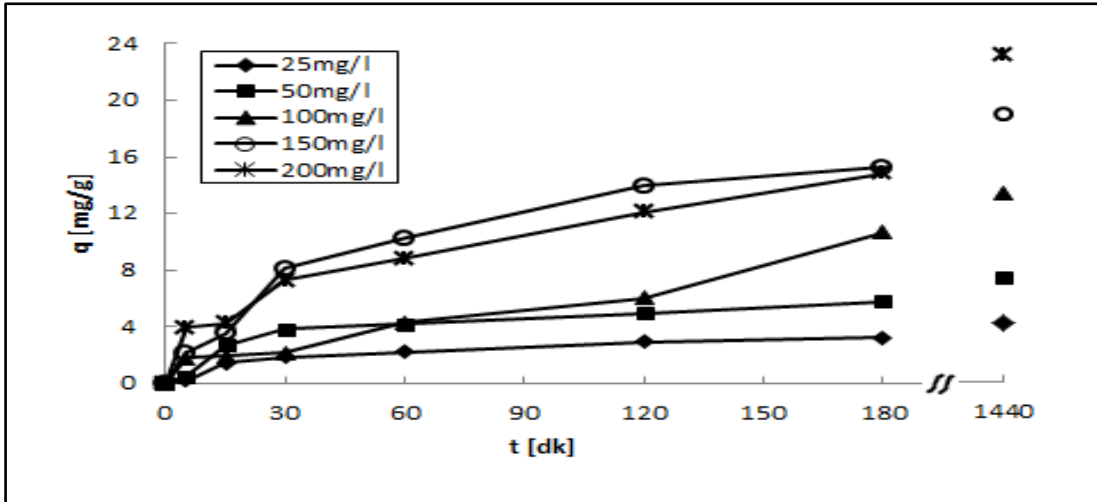
Şekiller 6.24 ve 6.25 incelendiğinde, ilk 60 dk.'da adsorpsiyon verimliliklerinin ve birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan çinko(II) miktarlarının hızla arttığı, 120-180 dakika arasında ise bir denge platosuna ulaşıldığı gözlenmiştir. Çizelgede verilen değerler 180 dakika sonunda ulaşılan ilk fiziksel adsorpsiyon denge değerleridir. Adsorpsiyon 24 saat boyunca izlendiğinde, kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarıyla çinko(II) adsorpsiyonunun devam ettiği ve 24 saat sonunda sistemde nihai ve daha yüksek değerde bir çinko(II) adsorpsiyonunun elde edildiği kimyasal adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı gözlenmektedir.

Çizelge 6.13. Artan başlangıç çinko(II) konsantrasyonlarında, çinko(II) iyonlarının kitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (T=25°C, pH=5, $m_{sorbent}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
25.06	0.035	3.25	17.36	69.3
50.13	0.099	5.8	30.93	61.7
100.88	0.362	10.65	56.80	56.3
150.39	0.432	15.26	81.36	54.1
199.10	0.793	14.83	79.10	39.7



Şekil 6.24. Artan başlangıç çinko(II) iyonu derişimlerinde, kitine çinko(II) adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

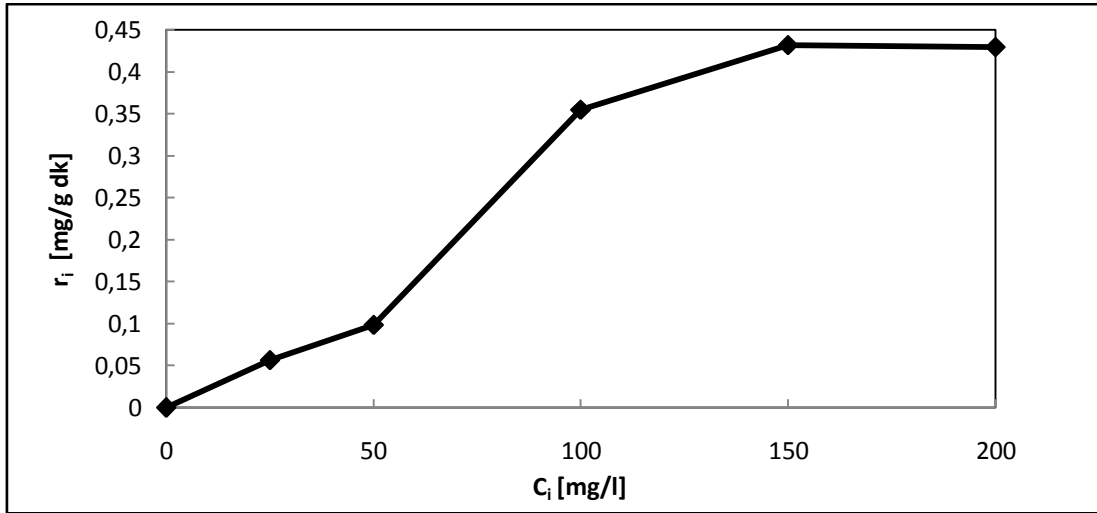


Şekil 6.25. Artan başlangıç çinko(II) iyonu derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitine adsorplanan çinko(II) miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

6.2.2. Çinko(II) İyonlarının Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu

Çinko(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonu çalışmaları kesikli karıştırmalı kaplarda, 150rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150ml çözelti hacminde, $\text{pH} 5$ ve sorbent miktarı $0,8\text{g}$ olacak şekilde başlangıç metal iyonu konsantrasyonları değiştirilerek ($25, 50, 100, 150, 200\text{mg/l}$) gerçekteşirilmifitir.

Şekil 6.26'da, başlangıç çinko(II) derişiminin 150mg/l 'ye kadar artırılmasıyla adsorpsiyon hızının da arttığı, 150mg/l 'den sonra ise değişmediği gözlenmiştir. En yüksek hıza 0.43mg/g.dk değeri ile 150mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır.

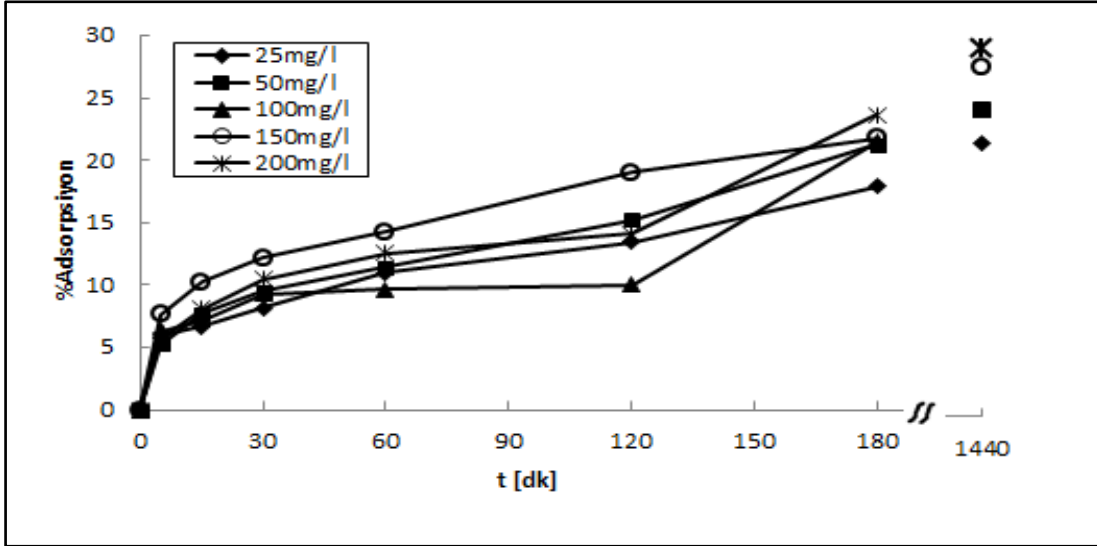


Şekil 6.26. Çinko(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunda başlangıç çinko(II) derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150 rpm).

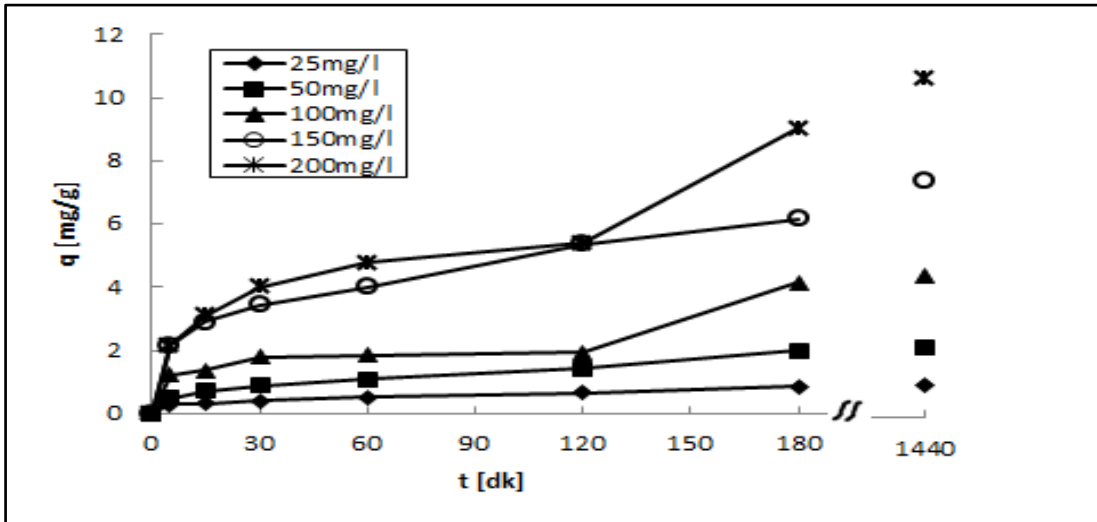
Şekil 6.27’de artan başlangıç çinko(II) konsantrasyonlarında, adsorpsiyon verimliliklerinin, 6.28’de ise birim kitosan ağırlığı başına adsorplanan çinko(II) miktarlarının zamanla değişimi görülmektedir. Çinko(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonu hem adsorpsiyon hızları hem de denge giderimleri açısından, bakır(II) iyonlarıyla gözlemlenenin tersine, kitin sorbentine göre daha düşüktür (Çizelge 6.14). Adsorplanan çinko(II) miktarları başlangıç çinko(II) derişiminin artmasıyla artmıştır. Öyleki düşük çinko(II) derişimlerinde adsorpsiyon verimliliği de düşüktür. Maksimum adsorpsiyon verimliliği ve q_{eq} değerine 200 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmış olup, sırasıyla %23.6 ve 9.01 mg/g çinko(II) giderimi elde edilmiştir.

Çizelge 6.14. Artan başlangıç çinko(II) konsantrasyonlarında, çinko(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
25.61	0.05	0.86	4.56	17.8
50.24	0.09	1.99	10.65	21.2
99.9	0.35	4.03	21.48	21.5
150.41	0.43	6.14	32.79	21.8
203.60	0.43	9.01	48.06	23.6



Şekil 6.27. Artan başlangıç çinko(II) iyonu derişimlerinde, kitosana çinko(II) adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

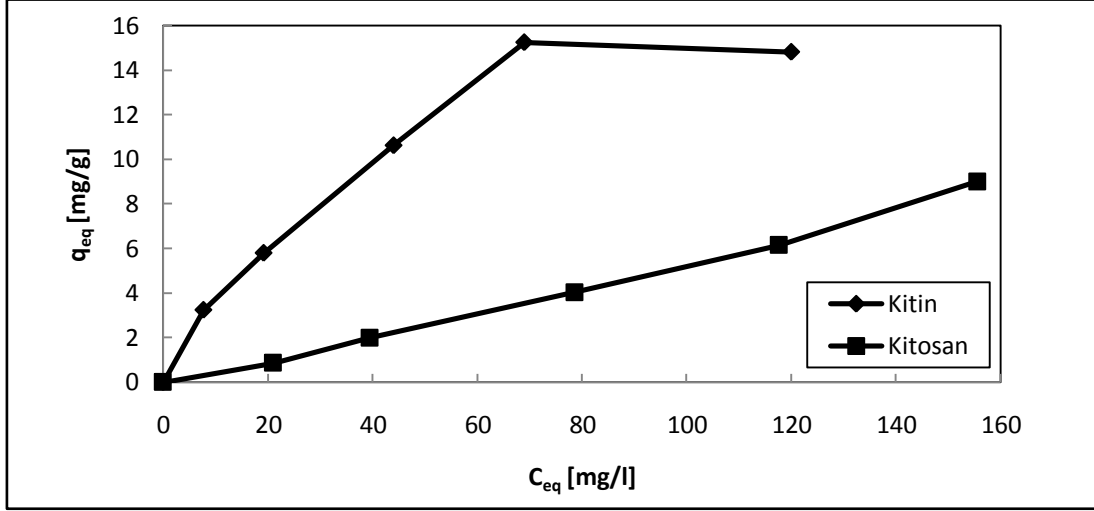


Şekil 6.28. Artan başlangıç çinko(II) iyonu derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitosana adsorplanan çinko(II) miktarının zamanla değişimi (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

6.2.3. Çinko(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorbent Etkinliklerinin Karşılaştırılması

Kitin ve kitosana çinko(II) adsorpsiyonunda adsorbent etkinliklerinin karşılaştırılması amacıyla C_{eq} ' a karşı q_{eq} değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 6.29 oluşturulmuştur. Şekil incelendiğinde aynı C_{eq} değerine karşılık gelen q_{eq} değeri kitin adsorbentinde daha fazladır. Bu yüzden kitin adsorbentinin çinko(II) iyonunu

adsorplama kapasitesi kitosan adsorbentinin çinko(II) iyonu adsorplama kapasitesinden yüksektir.

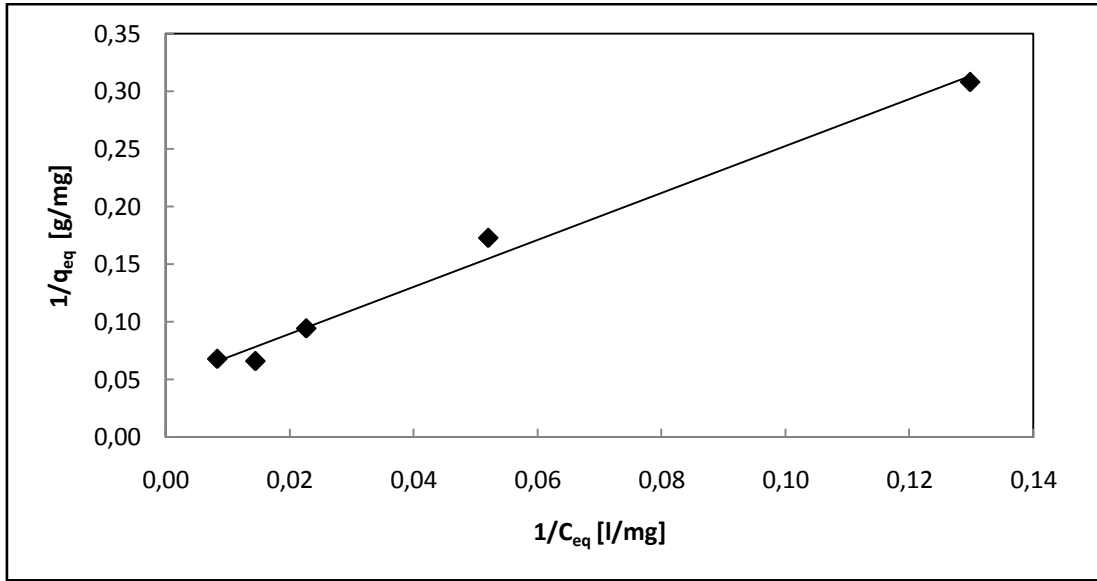


Şekil 6.29. Çinko(II) adsorpsiyonunda adsorbent etkinliklerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

6.2.4. Çinko(II) İyonunun Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerine Uyumunun İncelenmesi

6.2.4.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum

Kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak, çinko(II) giderimi için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge değerleri Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Kitosanla gerçekleştirilen çinko(II) iyonu adsorpsiyonunda, grafik eğiminin negatif çıkması nedeniyle Langmuir izoterm modeline uymadığı görülmüştür. Kitinle gerçekleştirilen çinko(II) adsorpsiyonunun ise Langmuir izotermi Şekil 6.30'da, Langmuir izoterm sabitleri de Çizelge 6.15'de verilmiştir. Çizelge 6.15'deki 1'e yakın korelasyon değerinden kitinle gerçekleştirilen çinko(II) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyum gösterdiği söylenebilir.



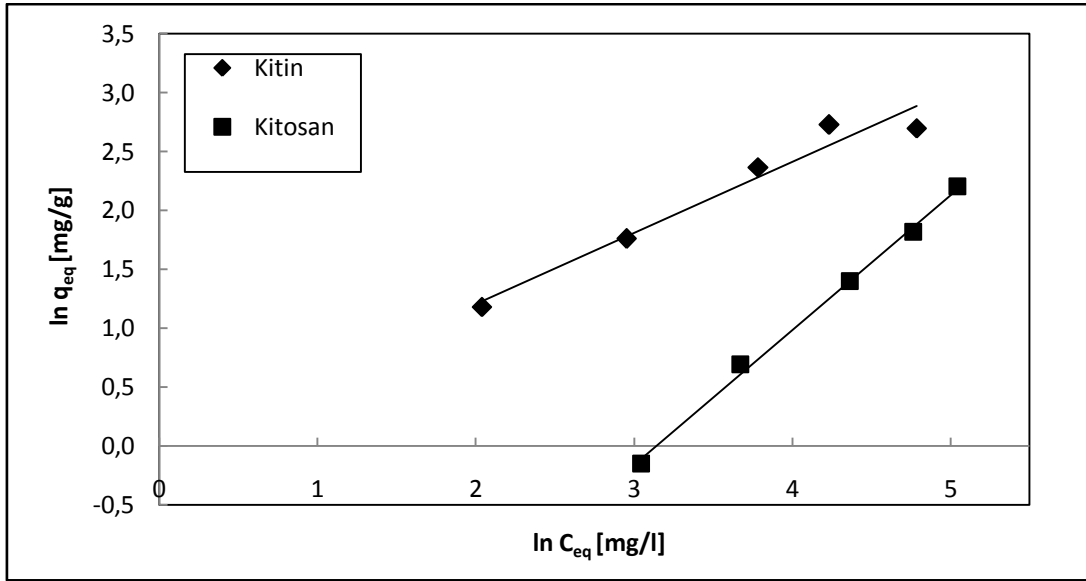
Şekil 6.30. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm$).

Çizelge 6.15. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm$).

Sorbent	a ($l.g^{-1}$)	b ($l.mg^{-1}$)	q_s ($mg.g^{-1}$)	R^2
Kitin	0.491	0.024	20.53	0.988

6.2.4.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Şekil 6.31’da çinko(II) adsorpsiyonunda kitin ve kitosan için elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 6.16’ da verilmektedir.



Şekil 6.31. Kitin ve kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonu için edilen Freundlich izotermi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm).

Çizelge 6.16'daki veriler incelendiğinde kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunda, n değerinin 1'den büyük olduğu görülmektedir. Bu durum çinko(II) iyonlarının kitine adsorpsiyonunun istenilir düzeyde olduğunu göstermektedir. Öte yandan çinko(II) iyonlarının düşük konsantrasyonlarının kitosan tarafından adsorpsiyonu zayıftır. Ancak çinko(II) iyonlarının konsantrasyonu arttırıldıkça, çinko(II) iyonları ile kitosanın aktif bağlayıcı merkezleri arasında çekim kuvvetleri etkili hale gelmekte ve adsorpsiyon izotermi dik bir eğim vererek yükselmektedir. Bunun nedeni düşük çinko(II) konsantrasyonlarında, ortamda serbest olan H₃O⁺ iyonlarının çinko(II) iyonları ile yarışarak, yüzeye seçimli adsorplanması olabilir. Kitinin çinko(II) iyonlarını adsorpsiyon kapasitesi kitosaninkinden yüksektir.

Çizelge 6.16. Kitin ve kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8g, 150 rpm).

Sorbent	K _F (mg ^(1-1/n) g ⁻¹ l ⁿ)	n	R ²
Kitin	1.002	1.661	0.957
Kitosan	0.028	0.875	0.997

6.2.4.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyumun İncelenmesi

Kitin ve kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonunun Redlich Peterson modeline uyumu ve izoterm sabitlerinin değerleri, MS Excel 2007 programındaki, çözücü eklentisi kullanılarak belirlenmiş ve Çizelge 6.17'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kitosanla gerçekleştirilen adsorpsiyonda β değerinin 0 olması Redlich Peterson

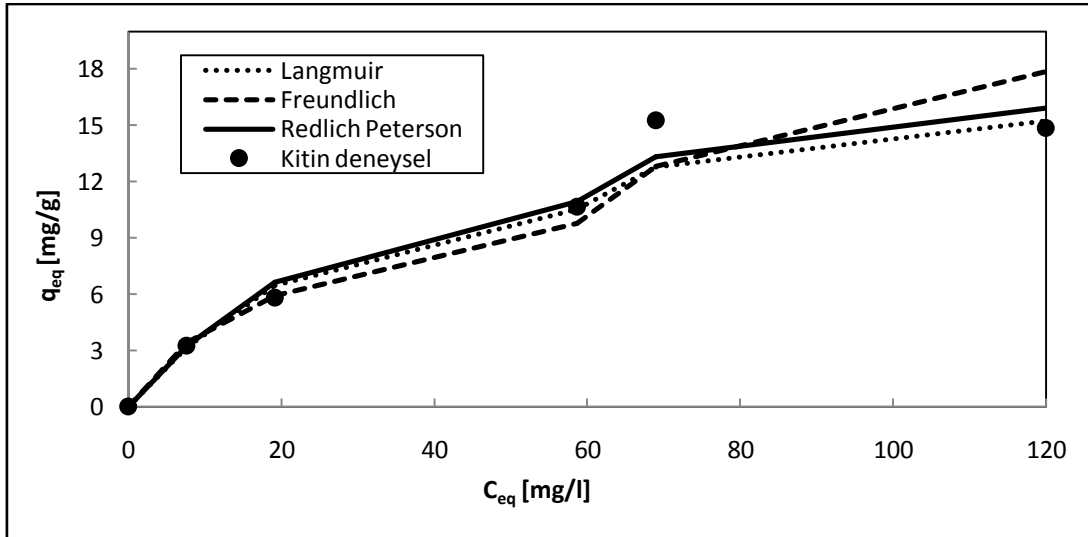
izoterminin Freundlich izotermine indirgendiğini gösterir. Buna ek olarak kitinle gerçekleştirilen çinko(II) adsorpsiyonunda da β 'nin 1 olması Redlich Peterson izoterminin Langmuir izotermine indirgendiğini göstermektedir. Ayrıca korelasyon değerlerinden de çinko(II)'nin kitosana adsorpsiyonunun kitininkinden daha çok Redlich Peterson izoterm modeline uyum gösterdiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.17. Kitin ve kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonundan elde edilen Redlich Peterson adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}, 150\text{ rpm}$).

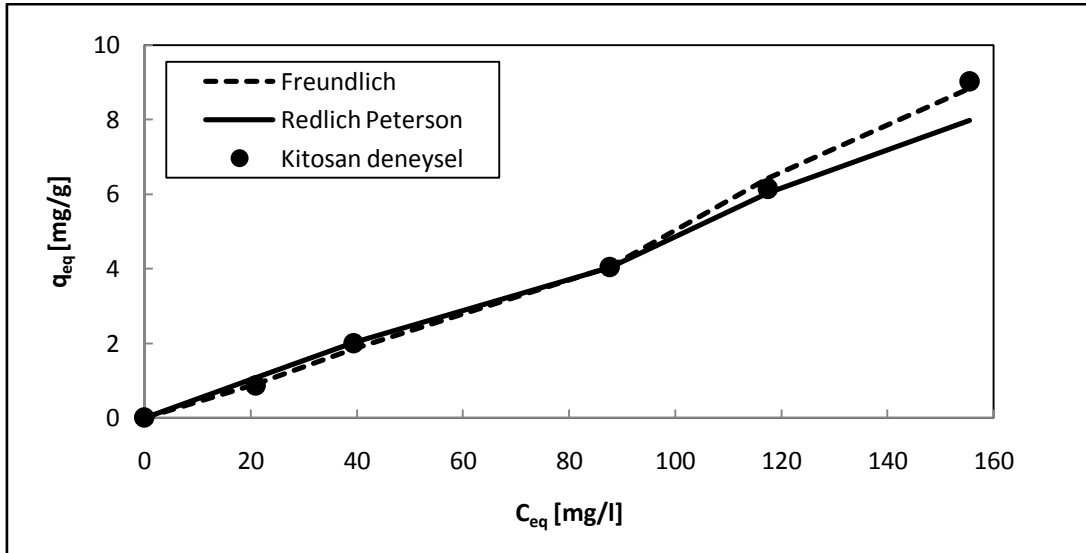
Sorbent	a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}^{-\beta}$)	K_R ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2	Ort % Hata
Kitin	0.023	0.499	1	0.950	7.56
Kitosan	0.181	0.062	0	0.994	8.06

6.2.4.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırması

Kitin ve kitosana çinko(II) adsorpsiyonunda uygulanan modellerin karşılaştırılması amacıyla deneysel C_{eq} ' a karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_{eq} değerleri grafiğe aktararak Şekil 6.32 ve Şekil 6.33 oluşturulmuştur. Şekil 6.32'de çinko(II)'nin kitine adsorpsiyonundaki deneysel izoterm en çok Langmuir izoterminin yaklaştığı görülmektedir. Şekil 6.33'de ise çinko(II)'nin kitosana adsorpsiyonundaki deneysel izoterm en çok Freundlich izoterminin yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 6.32. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}, 150\text{ rpm}$).

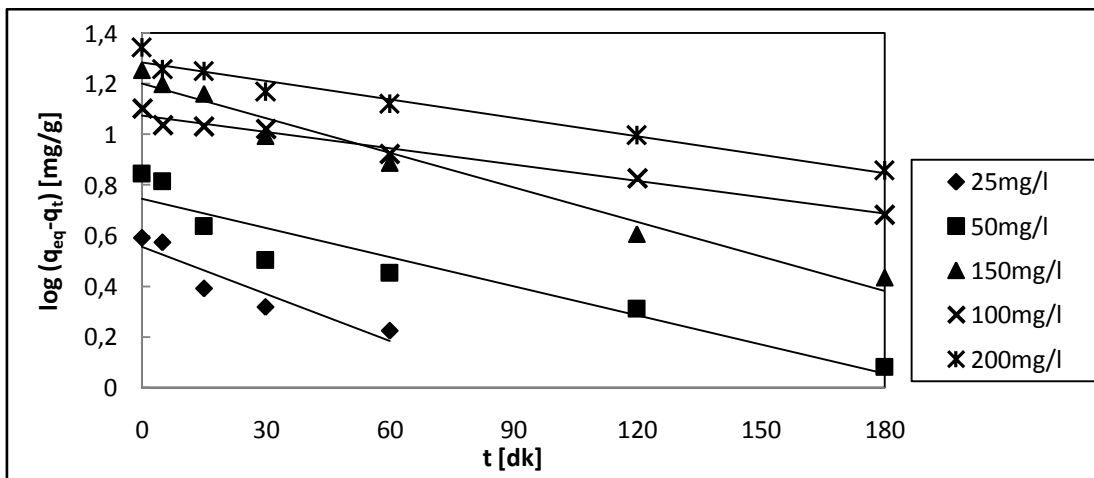


Şekil 6.33. Kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}, 150 \text{ rpm}$).

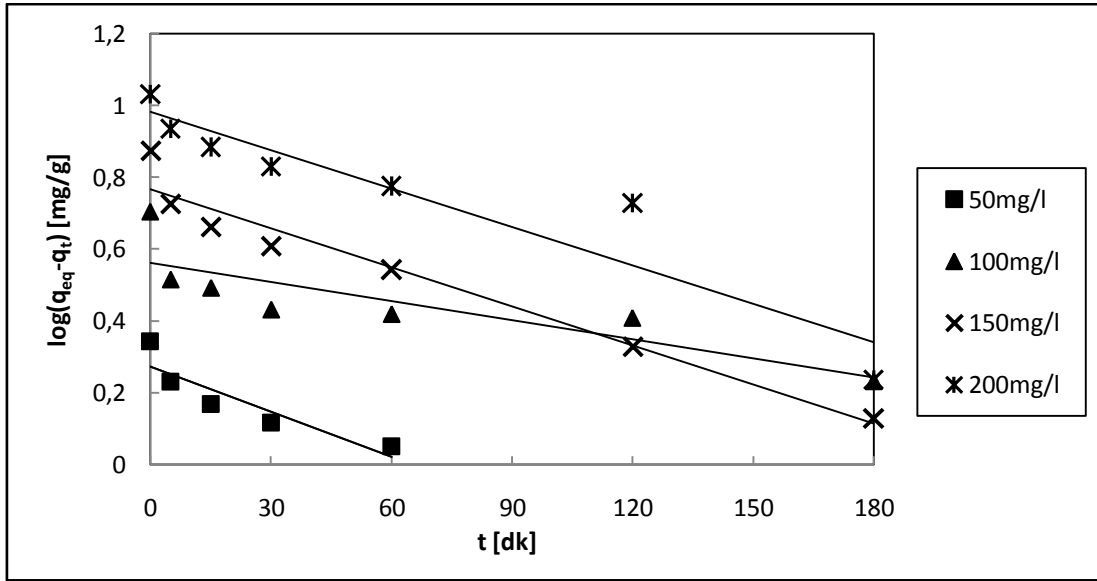
6.2.5. Çinko(II) İyonun Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

6.2.5.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde çinko(II) iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu deneysel verilerin t 'ye karşı $\log(q_{eq}-q_t)$ 'nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.34 ve Şekil 6.35'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı birinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.18 ile Çizelge 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.34. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).



Şekil 6.35. Kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.18. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
25.06	3.911	3.589	8.23	0.014	0.871
50.13	7.000	5.546	20.77	0.007	0.906
100.88	12.731	11.858	6.85	0.005	0.981
150.39	17.984	15.849	11.87	0.009	0.973
199.10	22.032	19.231	12.71	0.005	0.965

Çizelge 6.19. Kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150 rpm).

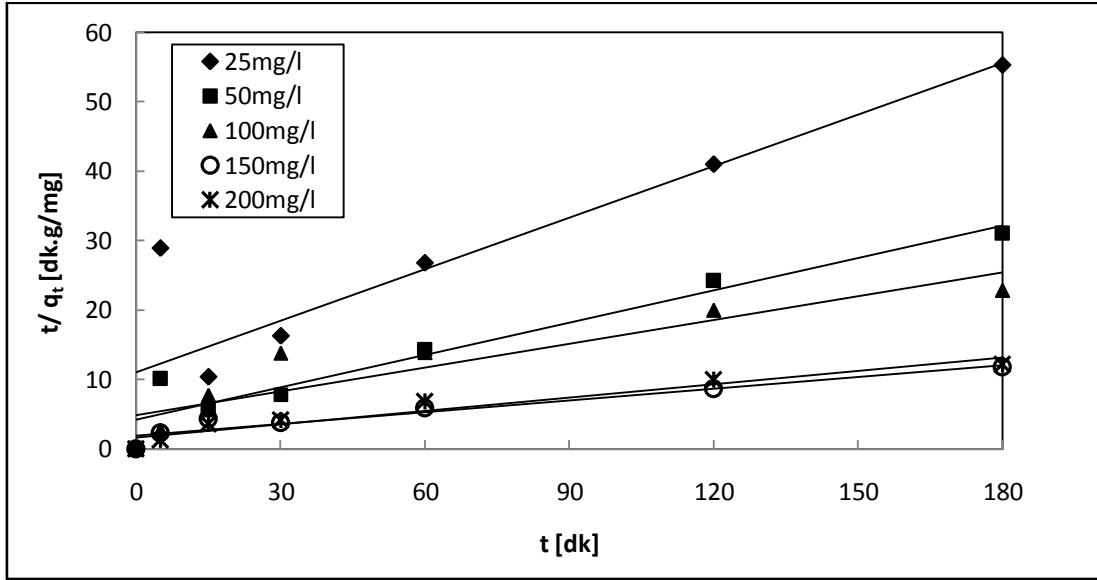
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
50.24	2.200	1.879	14.59	0.009	0.822
99.9	5.056	3.639	28.02	0.002	0.869
150.41	7.499	5.821	22.37	0.007	0.91
203.60	10.734	9.594	10.62	0.007	0.823

Çizelge 6.18'de kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden hız sabitleri değişen başlangıç çinko(II) derişimlerinde 0.014 ile 0.005 dk^{-1} arasında değerler almaktadır. R^2 değerlerinin 1'e yakın olması kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunun kinetik modelinin yalancı birinci dereceden kinetik modele

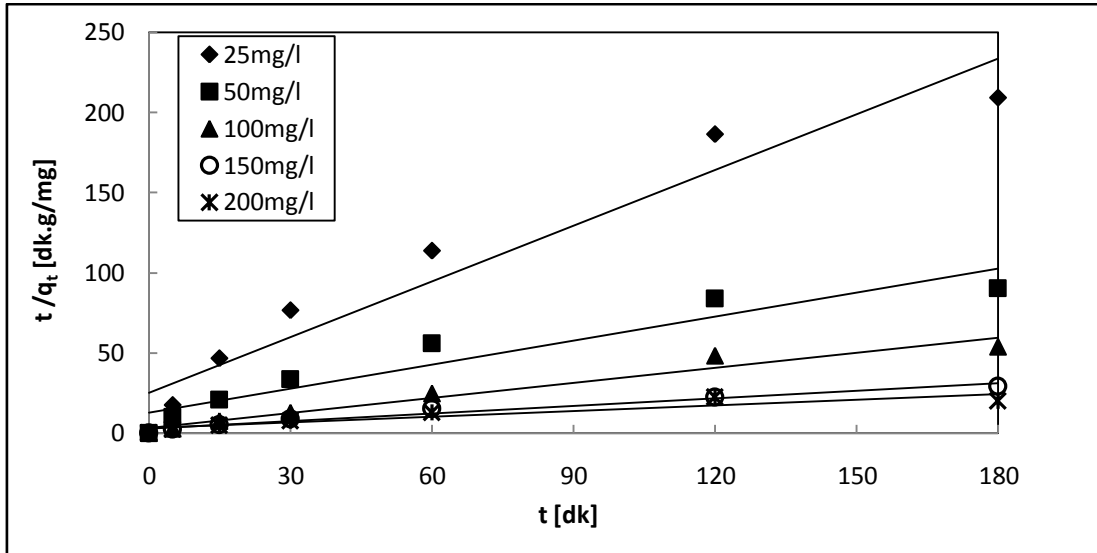
uyduğunu göstermektedir. Çizelge 6.19'daki R^2 değerleri ise 0.822 ile 0.91 arasında değiştiğinden yalancı birinci dereceden hız modeline kitosana gerçekleştirilen çinko(II) adsorpsiyonunun kitinle gerçekleştirilen adsorpsiyondan daha az uyum gösterdiği görülmektedir.

6.2.5.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde çinko(II) iyonunun, kitin ve kitosana adsorpsiyonunun, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu deneysel verilerin, t' 'ye karşı t/q_t ' nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.36 ve Şekil 6.37'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.20 ile Çizelge 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.36. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.37. Kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{g}$, 150rpm).

Çizelge 6.20. Kitin ile çinko(II) adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
25.06	3.256	4.049	24.355	0.006	0.798
50.13	5.8	6.452	11.241	0.006	0.93
100.88	7.901	8.85	12.011	0.003	0.824
150.39	15.262	17.857	17.003	0.002	0.933
199.10	14.832	15.873	7.019	0.002	0.937

Çizelge 6.21. Kitosan ile çinko(II) adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8\text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
25.61	0.86	0.865	0.581	0.053	0.862
50.24	1.997	2.004	0.351	0.02	0.968
99.9	3.351	3.185	4.954	0.033	0.96
150.41	6.149	6.329	2.927	0.01	0.911
203.60	9.012	8.475	5.959	0.005	0.935

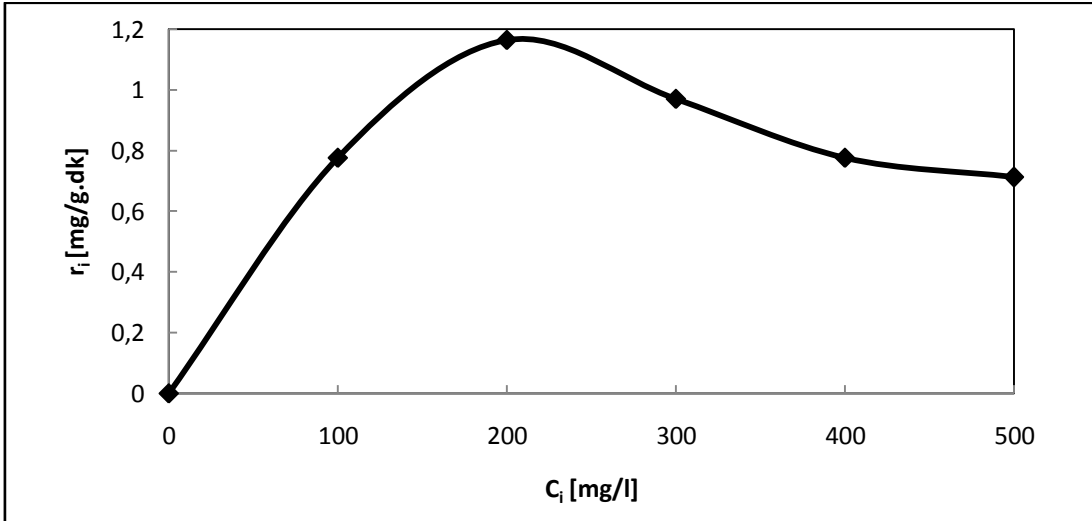
Çizelge 6.20 ile Çizelge 6.21 incelendiğinde R^2 değerlerinin daha büyük olması ve deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasındaki hatanın daha az olması sebebiyle yalancı ikinci dereceden hız modeline kitosanla gerçekleştirilen çinko(II) adsorpsiyonu daha çok uyduğu görülmektedir.

6.3. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları

6.3.1. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0,8 g olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek (100, 200, 300, 400, 500 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.38'de asit mavisi 113 boyar maddesinin kitine adsorpsiyon ilk hızı üzerine başlangıç boyar madde derişiminin etkisi görülmektedir. Başlangıç boyar madde derişiminin 200 mg/l olduğu durumda, maksimum adsorpsiyon ilk hızı 1.165 mg/g.dk olarak elde edilmiştir. Başlangıç boyar madde derişiminin 200 ile 500 mg/l aralığında olduğu durumda ise adsorpsiyon ilk hızı hızlı bir düşüş göstermiştir.

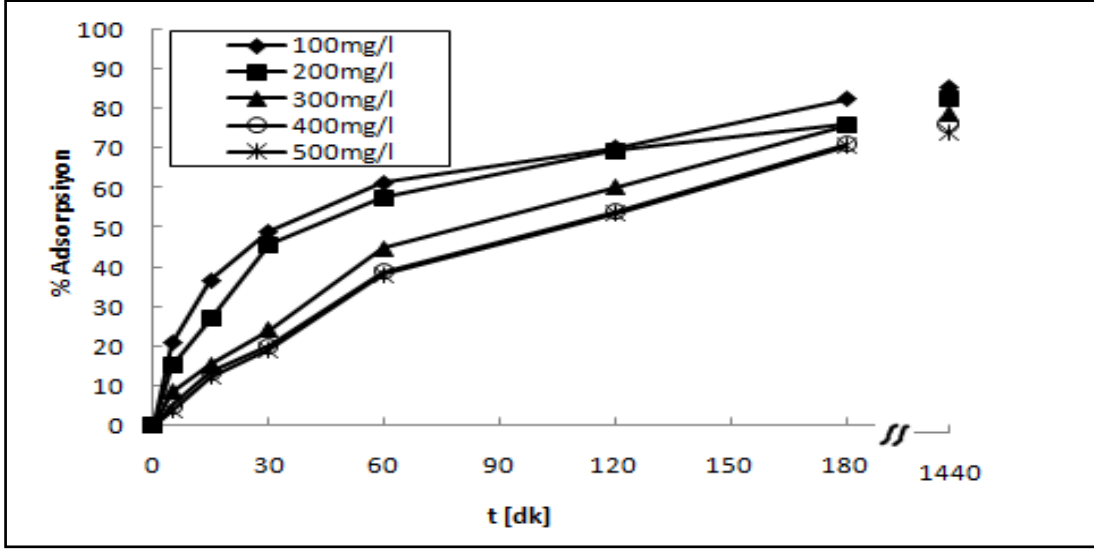


Şekil 6.38. Asit mavisi 113 boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

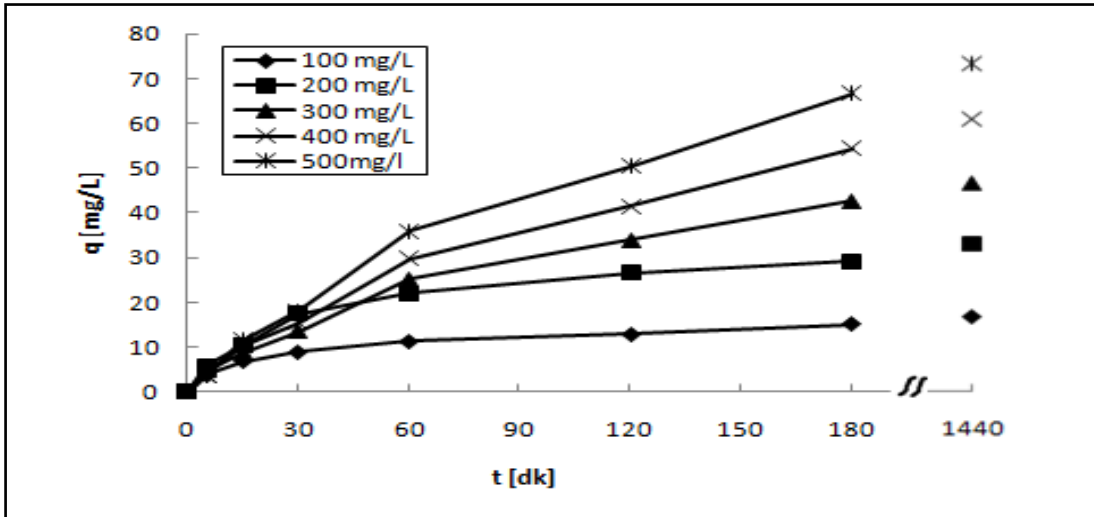
Çizelge 6.22, Şekil 6.39 ve Şekil 6.40 incelendiğinde başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı, q_{eq}'nin ise arttığı görülmüştür. Maksimum boyar madde giderimine %82.5 ile 98.44 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır. Maksimum q_{eq} değeri ise 66.7 mg/g olarak, 502.58 mg/l başlangıç derişiminde elde edilmiştir.

Çizelge 6.22. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde asit mavisi 113'ün kitine adsorpsiyonunda başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
98.44	0.777	15.2	81.22	82.5
203.80	1.165	29.1	155.49	76.3
300.35	0.971	42.7	227.97	75.9
407.59	0.777	54.4	290.15	71.2
502.52	0.712	66.7	355.78	70.8



Şekil 6.39. Artan başlangıç boyar mdde derişimlerinde, kitine asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

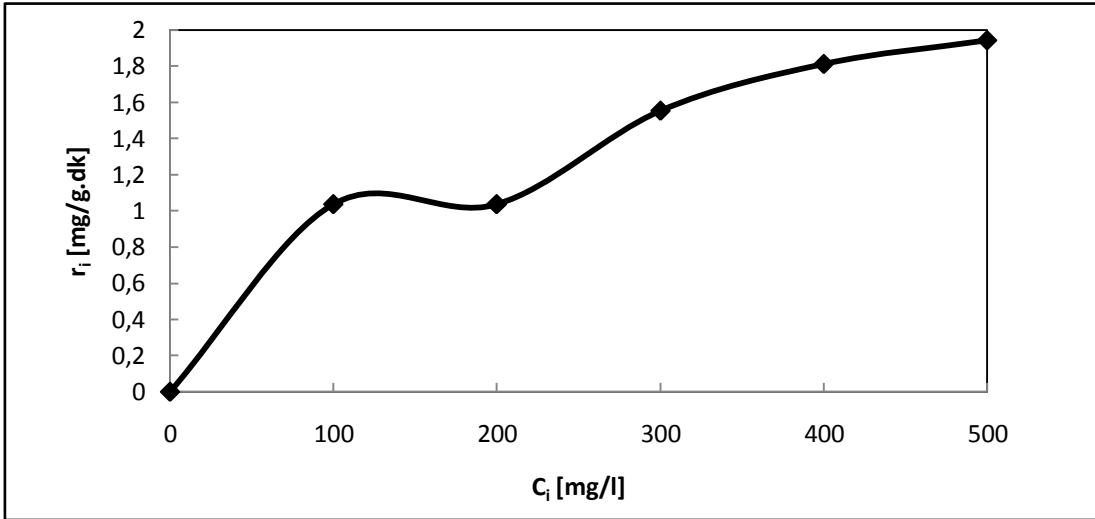


Şekil 6.40. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitine adsorplanan asit mavisi 113 boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

6.3.2. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesinin Kitosan üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0,8 g olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek (100, 200, 300, 400, 500 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.41’de asit mavisi 113 boyar maddesinin kitine adsorpsiyon ilk hızı üzerine başlangıç boyar madde derişiminin etkisi görülmektedir. Başlangıç hızının 100 ve 200 mg/l başlangıç boyar madde derişimlerinde hemen hemen aynı olduğu, daha sonra başlangıç derişiminin artmasıyla da adsorpsiyon ilk hızının hızlı bir şekilde arttığı görülmüştür. Böylelikle en yüksek adsorpsiyon ilk hızına 500 mg/l başlangıç boyar madde derişiminde ulaşılmıştır.

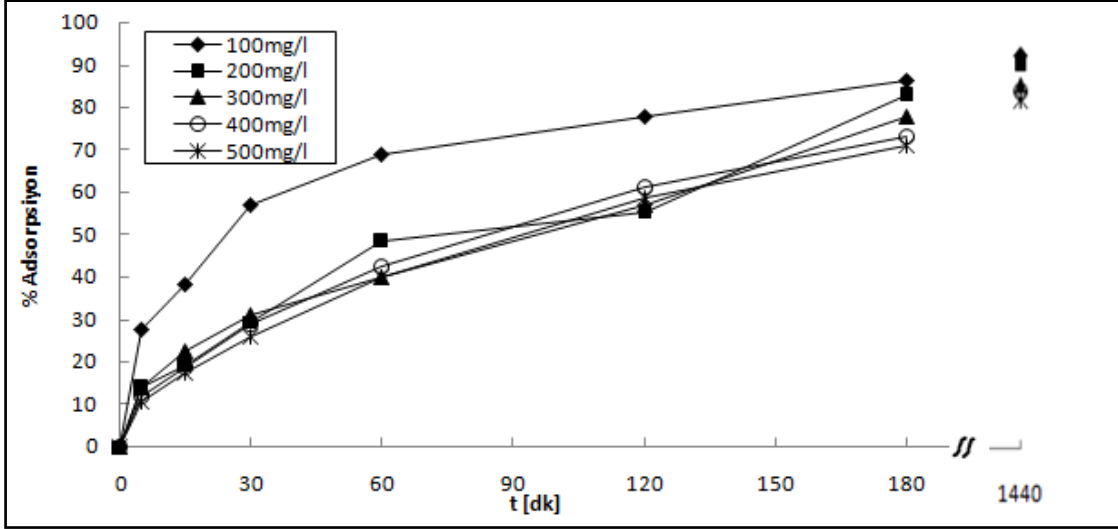


Şekil 6.41. Asit mavisi 113 boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

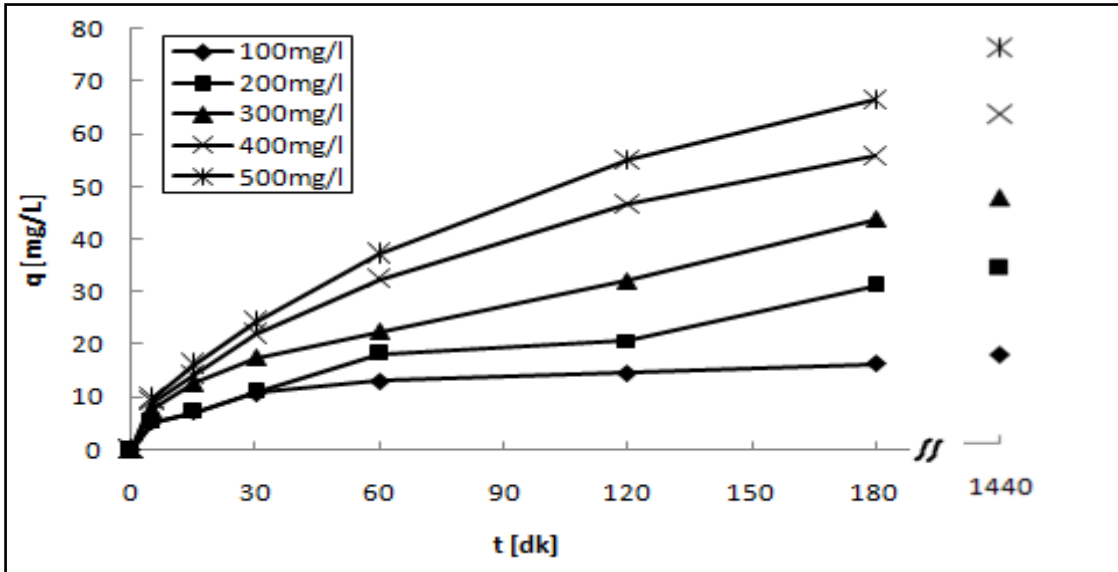
Çizelge 6.23, Şekil 6.42 ve Şekil 6.43’deki sonuçlar incelendiğinde asit mavisi 113 boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda % adsorpsiyon, başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla %86.2 ile %70.7 arasında azalan değerler almıştır. Aksine q_{eq} ise boyar madde derişiminin artmasıyla 16.2 ile 66.4 mg/g arasında artan değerler almıştır.

Çizelge 6.23. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, asit mavisi 113'ün kitosana adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
100.17	1.036	16.2	86.35	86.2
200.34	1.036	31.1	165.80	82.8
300.52	1.554	43.7	233.16	77.6
405.49	1.813	55.7	297.06	72.9
500.86	1.943	66.4	354.05	70.7



Şekil 6.42. Artan başlangıç boyar mddede derişimlerinde, kitosana asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

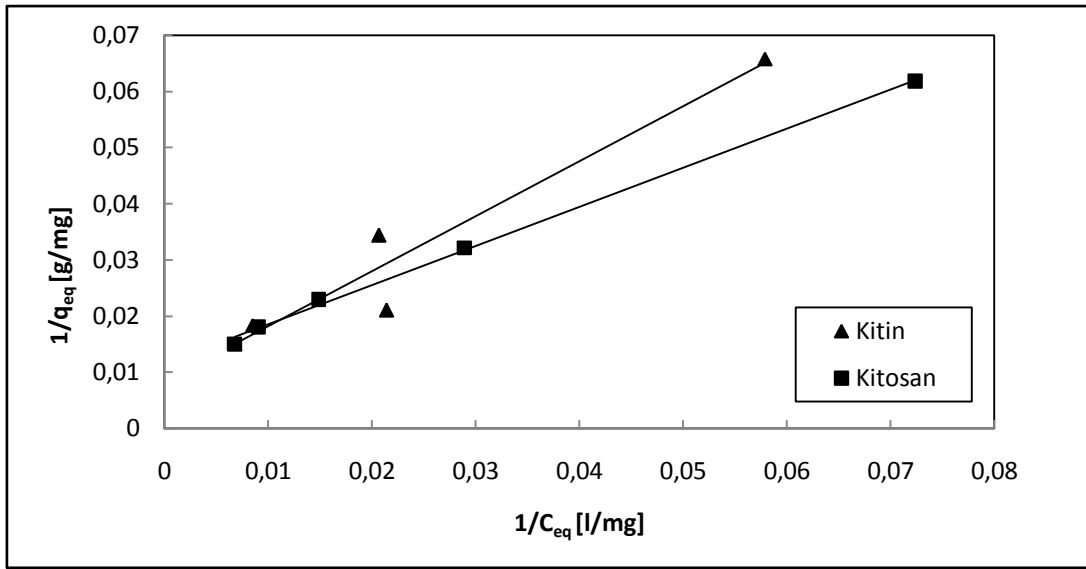


Şekil 6.43. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitosana adsorplanan asit mavisi 113 boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

6.3.3. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerine Uyumunun İncelenmesi

6.3.3.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum

Kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için, yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge değerleri Şekil 6.44'de Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiklerin eğimi ve y-eksenini kestiği değerlerden, Langmuir izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.24'de gösterilmiştir.



Şekil 6.44. Kitin ve kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi (T=25°C, pH=5, $m_{sorbent}= 0.8$ g,150 rpm).

Çizelge 6.24. Kitin ve Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, $m_{sorbent}= 0.8$ g,150 rpm).

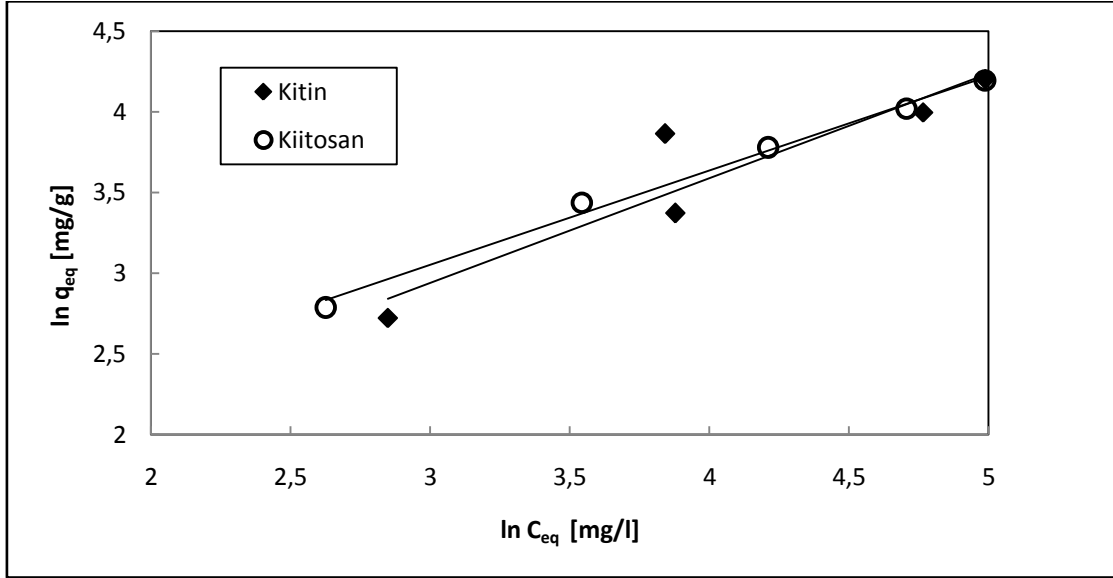
Sorbent	a (l.g ⁻¹)	b (l.mg ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)	R ²
Kitin	1.0204	0.0081	125	0.938
Kitosan	1.436	0.0158	90.9	0.998

Çizelge 6.24 incelendiğinde R² değerlerinden kitosanla gerçekleştirilen asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun kitinle gerçekleştirilene göre daha fazla Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Tek tabakada biriken madde miktarını ifade eden q_s değerlerinden de kitinin kitosana göre daha fazla tek tabakada boyar madde adsorpladığı anlaşılmaktadır. Ayrıca b sabiti değerlerinin

karşılaştırılmasından da kitosanın asit mavisi 113 boyar maddesine karşı afinitesinin kitininkine göre daha fazla olduğu anlaşılmaktadır.

6.3.3.2. Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Şekil 6.45’de asit mavisi 113 adsorpsiyonunda kitin ve kitosan için elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 6.25’de verilmektedir.



Şekil 6.45. Kitin ve kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izotermi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.25. Kitin ve Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

Sorbent	K _F (mg ^(1-1/n) g ⁻¹ l ⁿ)	n	R ²
Kitin	2.705	1.543	0.868
Kitosan	3.658	1.715	0.993

Çizelge 6.25’deki R² değerleri incelendiğinde kitosana gerçekleştirilen asit mavisi 113 adsorpsiyonun kitinle gerçekleştirilene göre Freundlich izotermine daha fazla uyum gösterdiği görülmektedir. Adsorpsiyon şiddeti (1/n) değerlerine göre kitine asit mavisi 113 boyar maddesi kitosana oranla daha şiddetli adsorplanmaktadır.

Ayrıca iki adsorbent türü için de n değerlerinin 1'den büyük olması, Asit Mavisi 113'ün kitin ve kitosana adsorpsiyonunun istenilen düzeyde olduğunu göstermektedir.

6.3.3.3. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyumun İncelenmesi

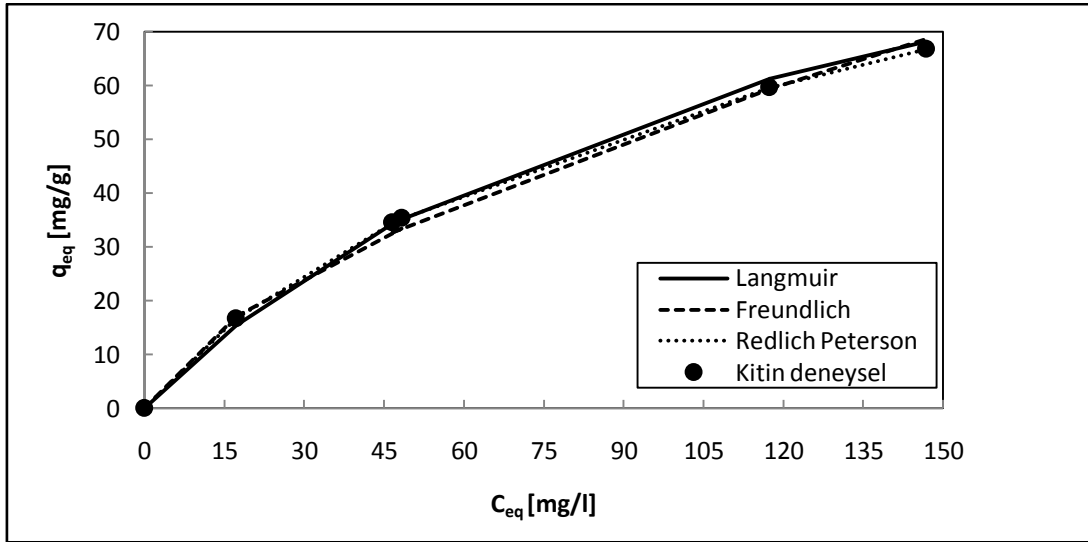
Kitin ve kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun Redlich Peterson izoterm modeline uyumu incelenmiş, izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.26'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde asit mavisi 113 boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunun kitine adsorpsiyonuna göre yüksek R^2 değerine sahip olması Redlich Peterson izoterm modeline daha fazla uyum gösterdiğini belirtmektedir.

Çizelge 6.26. Kitin ve Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson adsorpsiyon sabitleri ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

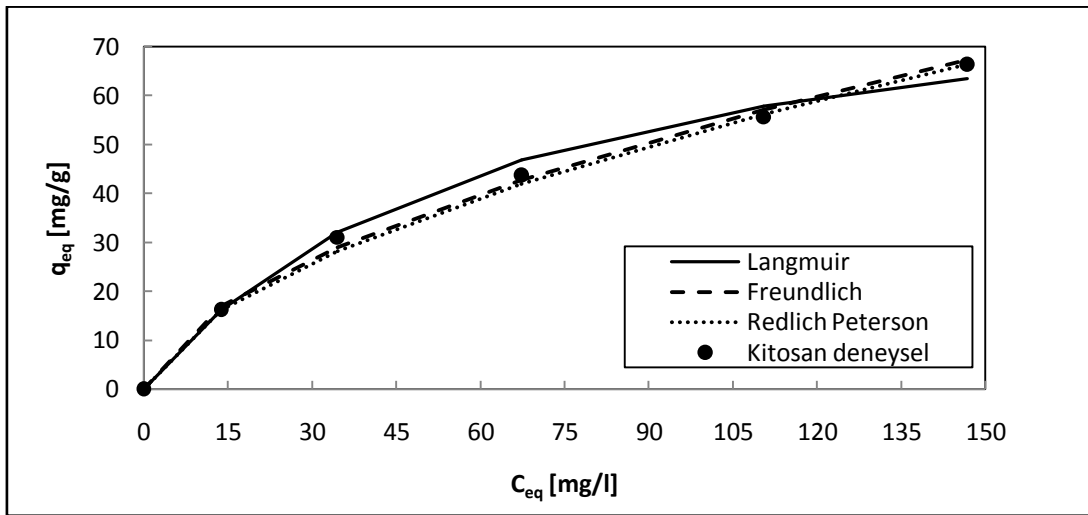
Sorbent	a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}^{-\beta}$)	K_R ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2	Ort % Hata
Kitin	0.0374	1.305	0.783	0.861	13.67
Kitosan	3.195	12.72	0.428	0.995	2.85

6.3.3.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırılması

Kitin ve kitosana asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunda uygulanan izoterm modellerinin karşılaştırılması amacıyla deneysel C_{eq} ' a karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_{eq} değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 6.46 ve Şekil 6.47 oluşturulmuştur. Şekiller incelendiğinde iki sorbent türü için de deneysel modele en çok yaklaşan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.



Şekil 6.46. Kitin ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).



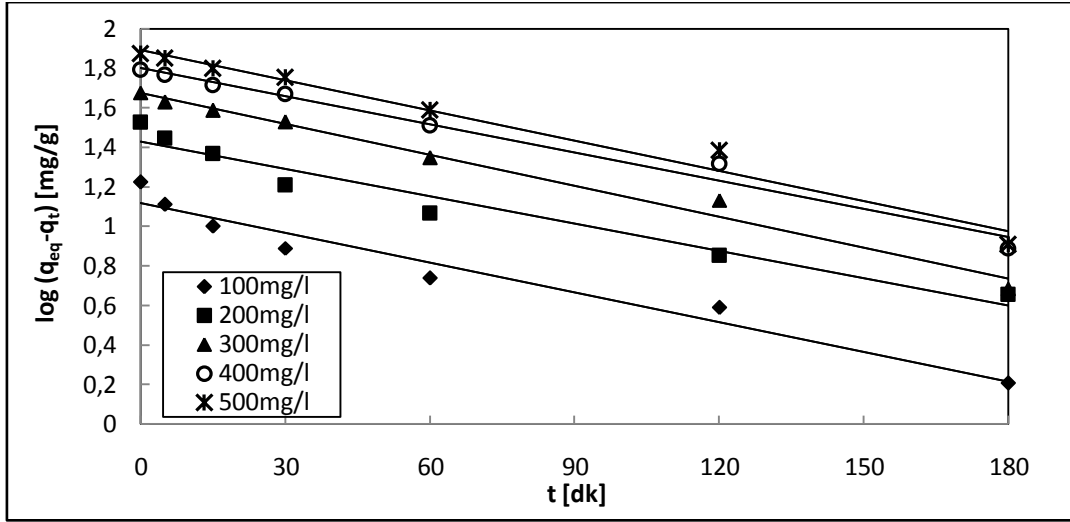
Şekil 6.47. Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

6.3.4. Asit Mavisi 113 Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

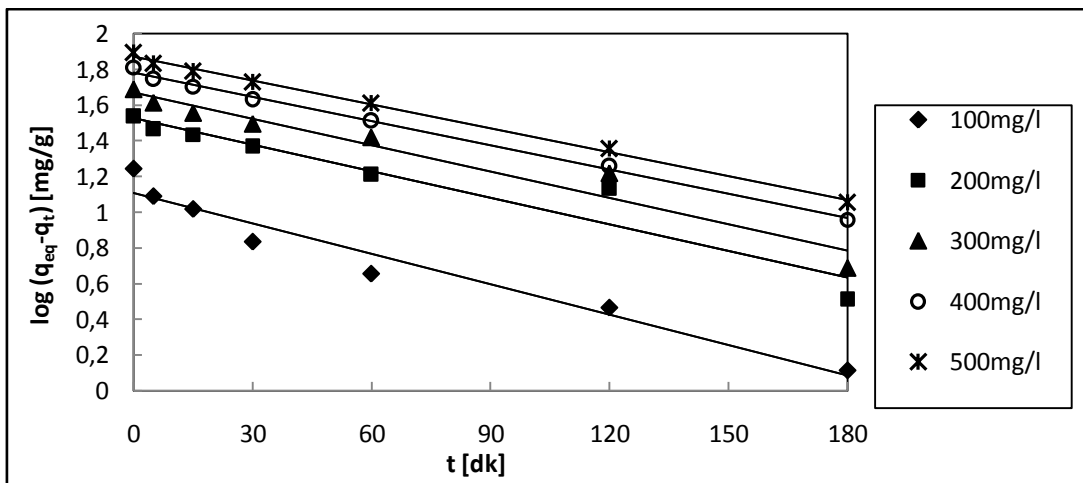
6.3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde asit mavisi 113 boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun, yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, deneysel verilerin t'ye karşı log(q_{eq}-q_t)'nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.48 ve Şekil 6.49 elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından da yalancı birinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge

6.27 ile Çizelge 6.28’de verilmiştir. Çizelge’deki R^2 değerlerinin iki adsorbent türü için de 0.920’den büyük olduğu, ortalama % hataların ise birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kitin ve kitosanla gerçekleştirilen asit mavisi 113 adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeline uymaktadır. Aslında her iki sorbent bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının adsorpsiyonunda seçimlilik göstermesine rağmen, asit mavisi 113’ü adsorplama hızları, kinetikleri ve denge değerleri birbirine çok yakındır. Her iki sorbentin asit mavisi 113 adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden ortalama adsorpsiyon hız sabitlerinin 0.0105 (1/dk) olduğu söylenebilir.



Şekil 6.48. Kitin ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.49. Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.27. Kitin ile asit mavisi 113 adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
98.44	16.80	15.092	10.17	0.012	0.957
203.80	33.70	31.97	5.13	0.009	0.953
300.35	47.60	47.53	0.15	0.012	0.986
407.59	62.20	63.24	1.67	0.009	0.982
502.52	74.80	77.98	4.25	0.012	0.977

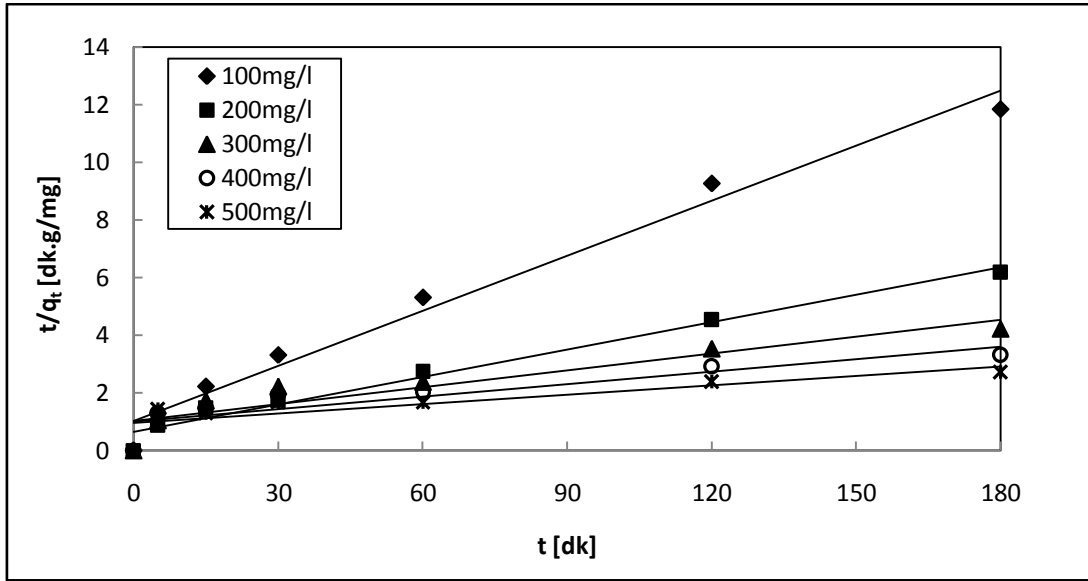
Çizelge 6.2. Kitosan ile asit mavisi 113 adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
100.17	17.5	12.735	27.22	0.012	0.952
200.34	34.3	33.651	1.89	0.012	0.920
300.52	48.6	46.666	3.97	0.009	0.950
405.49	64.8	60.534	6.58	0.009	0.996
500.86	77.7	73.961	4.81	0.009	0.997

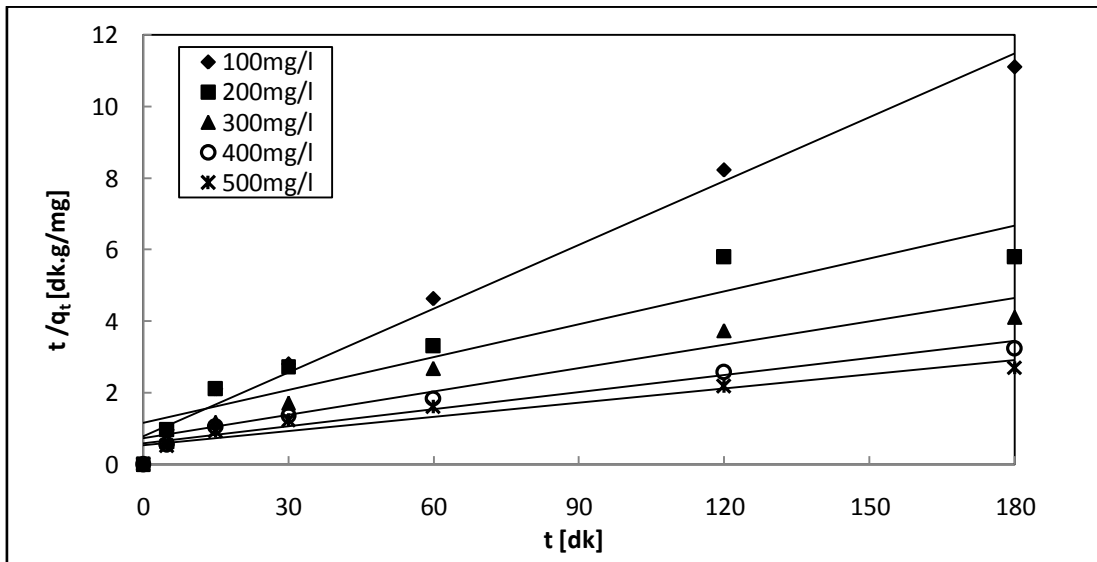
6.3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Değişen başlangıç derişimlerinde asit mavisi 113 boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu, deneysel verilerin t 'ye karşı t/q_t 'nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.50 ve Şekil 6.51'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve kesim noktalarından yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.29 ile Çizelge 6.30' da verilmiştir.

Özellikle kitinle asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunda yüksek derişimlerde hem % hata değerleri büyümüş, hem de R^2 katsayıları azalmıştır. Kitosana asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunda ise $q_{\text{eq(deneysel)}}$ ve $q_{\text{eq(teorik)}}$ ler arasındaki % hatalar küçük olmasına rağmen, R^2 değerleri yalancı birinci mertebeden modele göre daha düşüktür.



Şekil 6.50. Kitin ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun yalnız ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).



Şekil 6.51. Kitosan ile asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyonunun yalnız ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

Çizelge 6.29. Kitin ile asit mavisi 113 adsorpsiyonunda yalnız ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$)

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
98.44	16.80	15.873	5.51	0.004	0.980
203.80	33.70	32.258	4.27	0.002	0.978
300.35	47.60	52.632	10.57	0.0004	0.858
407.59	62.20	71.429	14.83	0.0002	0.793
502.52	74.80	100	33.69	0.001	0.712

Çizelge 6.30. Kitosan ile asit mavisi 113 adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

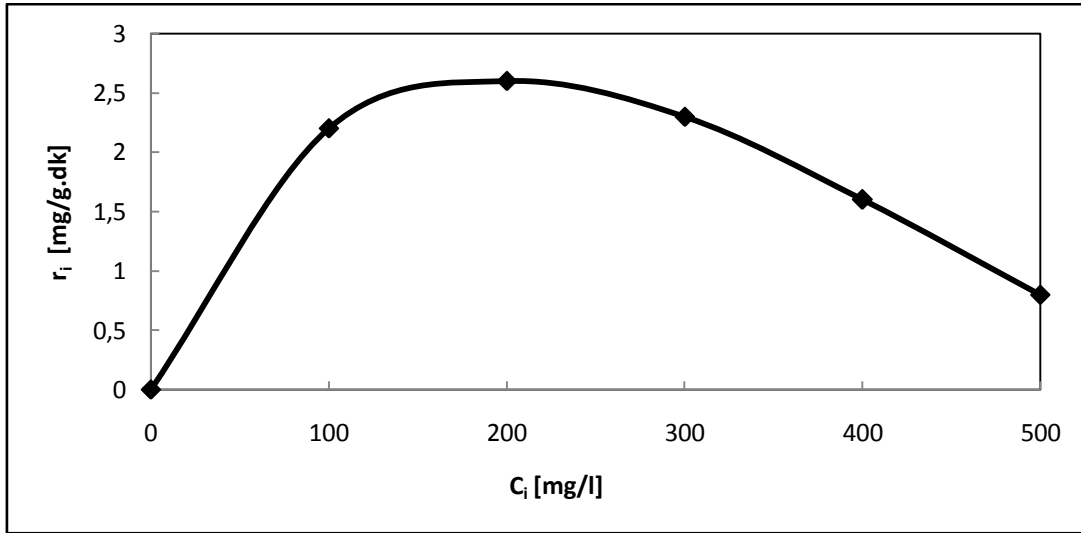
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
100.17	17.5	16.949	3.14	0.004	0.988
200.34	34.3	33.333	2.81	0.001	0.868
300.52	48.6	47.619	2.01	0.001	0.892
405.49	64.8	66.667	2.88	0.0004	0.915
500.86	77.7	76.923	1.00	0.0003	0.896

6.4. Kristal Viyole Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları

6.4.1. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, pH 5 ve sorbent miktarı 0,8 g olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek (100, 200, 300, 400, 500 mg/l) gerçekleştirilmiştir.

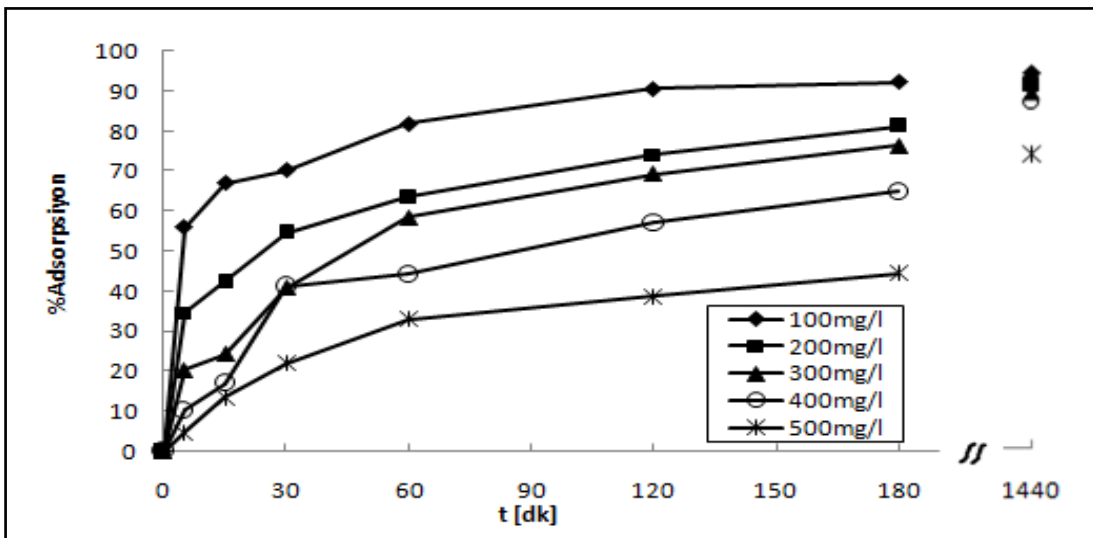
Şekil 6.52’de başlangıç boyar madde derişiminin kitin üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde, derişimin 100 ile 200 mg/l aralığında olduğu durumda adsorpsiyon ilk hızı artmış, daha sonra derişimin 500 mg/l’ye kadar artmasıyla azalarak Çizelge 6.31’de verildiği gibi 2.6 mg/g.dk’ dan 0.8 mg/g.dk’ya düşmüştür. Şekil 6.53, Şekil 6.54 ve Çizelge 6.31’deki değerlere göre maksimum adsorpsiyon verimliliği 103.80 mg/l başlangıç boyar madde derişiminde %92.3 olarak elde edilmiştir. Maksimum q_{eq} değerine ise 49.4 mg/g olarak 405.70 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır.



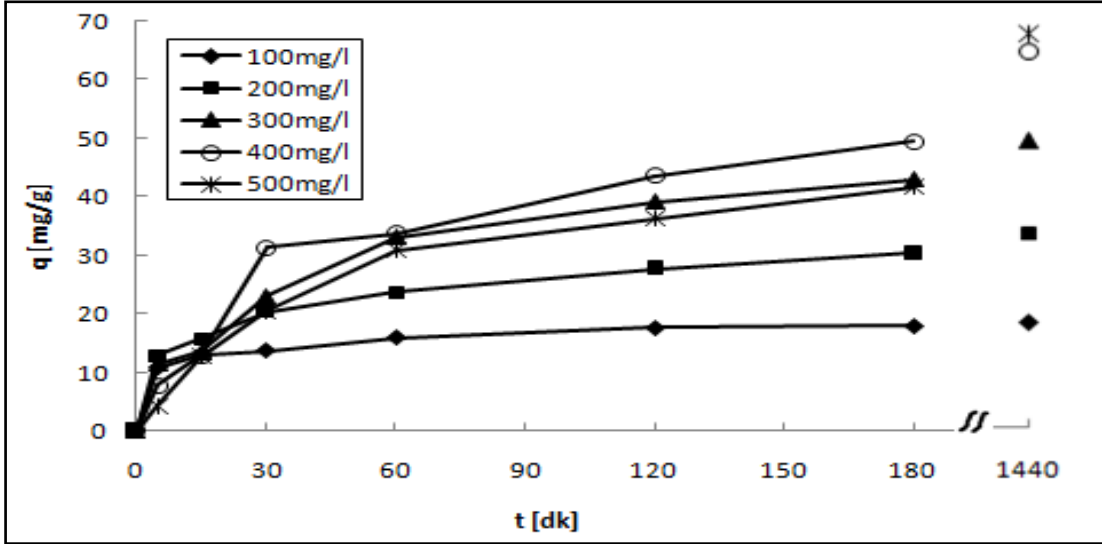
Şekil 6.52. Kristal viyole boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

Çizelge 6.31. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, kristal viyole boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
103.80	2.2	18	95.81	92.3
199.30	2.6	30.3	161.78	81.2
300.57	2.3	43	229.46	76.3
405.70	1.6	49.4	263.49	64.9
499.04	0.8	41.6	221.95	44.5



Şekil 6.53. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, kitine kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

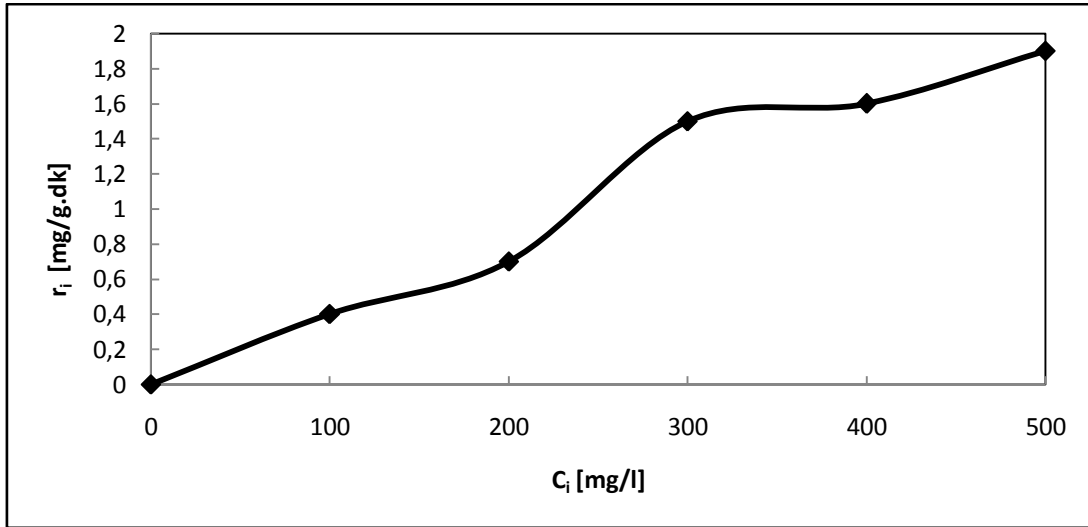


Şekil 6.54. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitine adsorplanan kristal viyole boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{ g}$, 150 rpm).

6.4.2. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu

Deneyler kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150ml çözelti hacminde, $\text{pH } 5$ ve sorbent miktarı $0,8\text{ g}$ olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek ($100, 200, 300, 400, 500\text{ mg/l}$) gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.55’de başlangıç boyar madde derişimindeki artışla adsorpsiyon ilk hızının da arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon ilk hızındaki en yüksek artış 200 ile 300 mg/l başlangıç derişimi aralığında görülmektedir. Ayrıca en yüksek adsorpsiyon ilk hızına 500 mg/l başlangıç derişiminde 1.9 mg/g.dk değeri ile ulaşılmıştır.

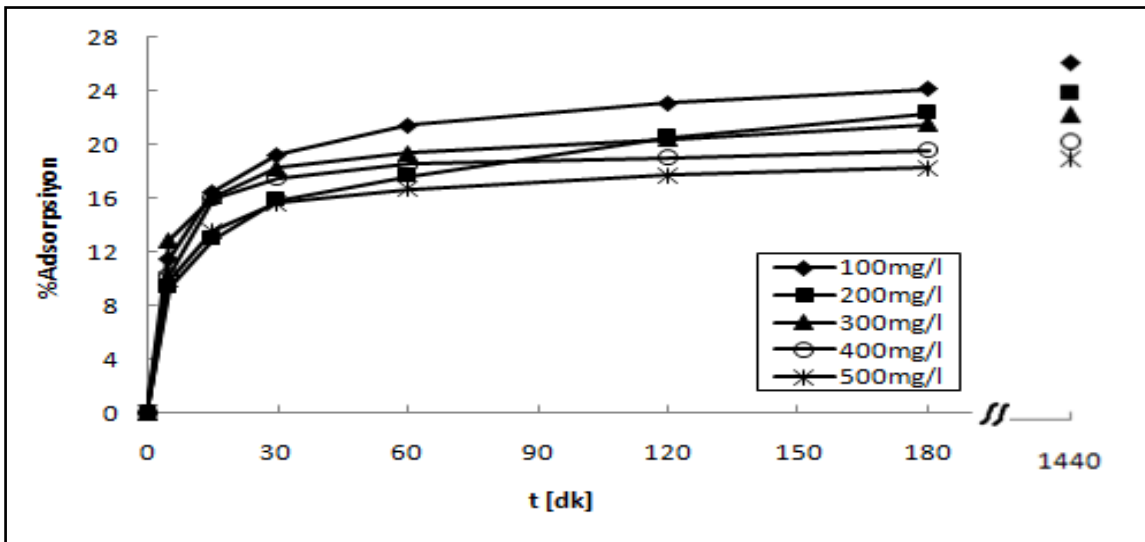
Kristal viyole boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonundaki denge adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.32’de verilmiştir. Şekil 6.56, Şekil 6.57 ve Çizelge 6.32’ye göre adsorpsiyon verimliliği değerleri, artan başlangıç boyar madde derişimiyle $\%24.2$ - $\%18.3$ arasında azalmıştır. Birim adsorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan boyar madde miktarı ise adsorpsiyon verimliliğinin tersine artan başlangıç derişimiyle artarak 4.7 - 17.1 mg/g arasında değerler almıştır.



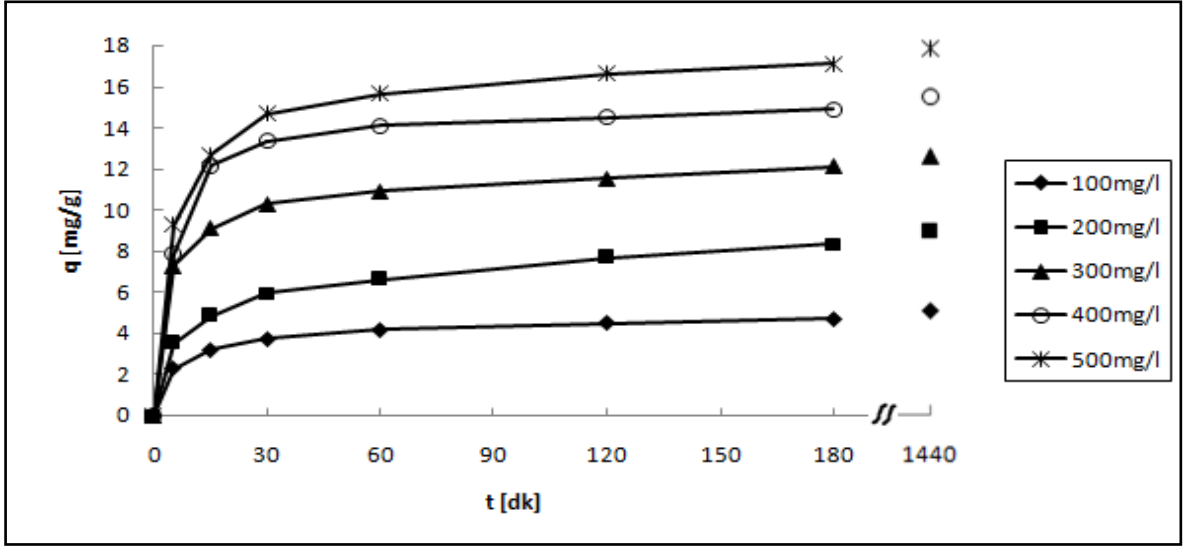
Şekil 6.55. Kristal viyole boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

Çizelge 6.32. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde kristal viyole boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
102.5	0.4	4.7	25.09	24.2
200.31	0.7	8.4	44.55	22.4
301.24	1.5	12.1	64.63	21.5
402.85	1.6	14.9	79.46	19.6
500.54	1.9	17.1	91.25	18.3



Şekil 6.56. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, kitosana kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

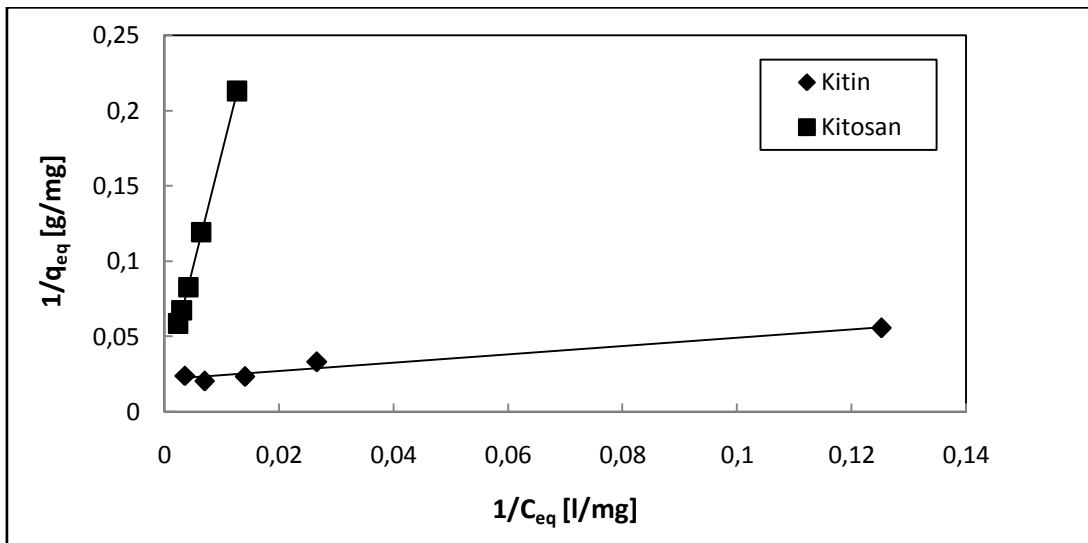


Şekil 6.57. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitosana adsorplanan kristal viyole boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

6.4.3. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerine Uyumunun İncelenmesi

6.4.3.1. Langmuir İzoterm Modeline Uyum

Kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen denge değerleri Şekil 6.58'de Langmuir izoterm modeline göre doğrusallaştırılıp grafiğe aktarılmıştır. Grafiklerdeki eğim ve y-eksenini kestiği değerlerden Langmuir izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.33'de verilmiştir.



Şekil 6.58. Kitin ve kitosan ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir izotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

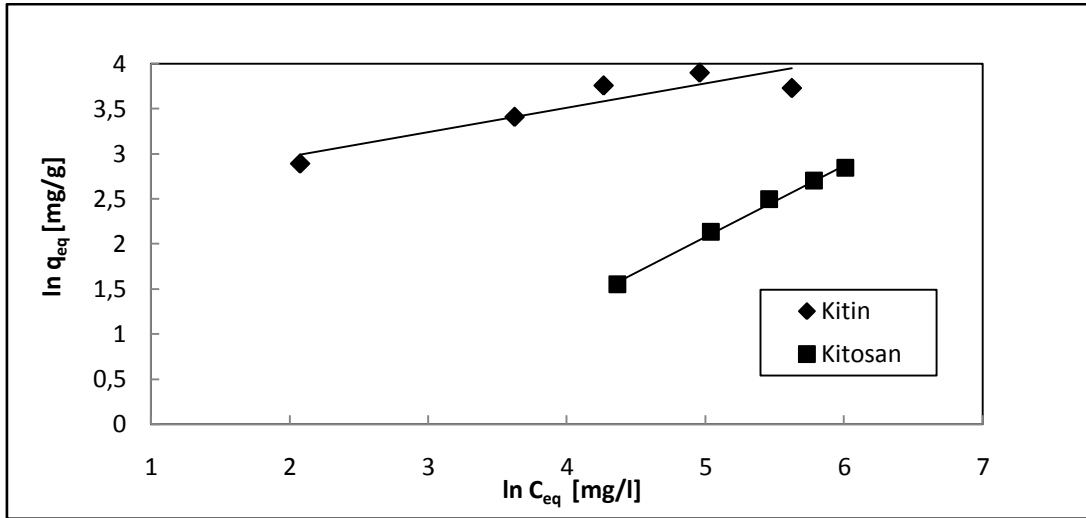
Çizelge 6.33 incelendiğinde kristal viyole boyar madesi adsorpsiyonunda yüksek R^2 değerlerinden her iki adsorbent türü için de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu söyleyebiliriz. Ancak kitosanla gerçekleştirilen adsorpsiyonun korelasyon değeri (0.999), kitinle gerçekleştirilen kristal viyole adsorpsiyonunun korelasyon değerinden (0.958) daha büyük olduğu için Langmuir izotermine daha iyi uymaktadır. Adsorbentlerin birim ağırlığı başına tek tabaka halinde adsorpladıkları kristal viyole boyar maddesi miktarlarında birbirine yakın olup kitin için 47.62 mg/g, kitosan için de 50 mg/g'dır. Bununla beraber kitin sorbentinin kristal viyole boyar maddesine adsorpsiyon ilgisi kitosana göre önemli ölçüde fazladır.

Çizelge 6.33. Kitin ve kitosan ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir adsorpsiyon sabitleri ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Sorbent	a (l.g^{-1})	b (l.mg^{-1})	q_s (mg.g^{-1})	R^2
Kitin	3.623	0.076	47.62	0.958
Kitosan	0.066	0.0013	50	0.999

6.4.3.2.Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Şekil 6.59'de kristal viyole adsorpsiyonunda kitin ve kitosan için elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 6.34'de verilmektedir. Çizelgedeki R^2 değerlerinden kitosanla kristal viyole adsorpsiyonunun Freundlich modeline kitininkine göre daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Kitinle gerçekleştirilen adsorpsiyondaki K_F ve n değerlerinin daha yüksek olması, kitinin kristal viyole boyar maddesi adsorplamaya kitosandan daha fazla elverişli olduğunu göstermektedir. Kitinle kristal viyole adsorpsiyonu bütün başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, kitosana göre önemli ölçüde yüksektir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça, kitosan için adsorpsiyon şiddeti artmakta ancak kitine yaklaşmamaktadır.



Şekil 6.59. Kitin ve kitosan ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izotermi (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.34. Kitin ve kitosan ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

Sorbent	K _F (mg ^(1-1/n) g ⁻¹ l ⁿ)	n	R ²
Kitin	11.280	3.690	0.833
Kitosan	0.152	1.263	0.995

6.4.3.3.Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyumun İncelenmesi

Kitin ve kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonunun Redlich Peterson modeline uyumu incelenmiş ve izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.35’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde kitinle gerçekleştirilen adsorpsiyondaki Redlich Peterson üstelinin 1 olmasıyla izoterm, Langmuir izoterm modeline indirildiği görülmektedir. Bu durum Langmuir izoterm sabitleri olan b (0.076) ve a (3.623) ile Redlich Peterson izoterm sabitleri olan a_R (0.066) ve K_R (3.219) değerlerinin birbirine çok yakın değerler almasından da anlaşılmaktadır. Ayrıca yüksek korelasyon değerinden kitosanla gerçekleştirilen adsorpsiyonun Redlich Peterson adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir.

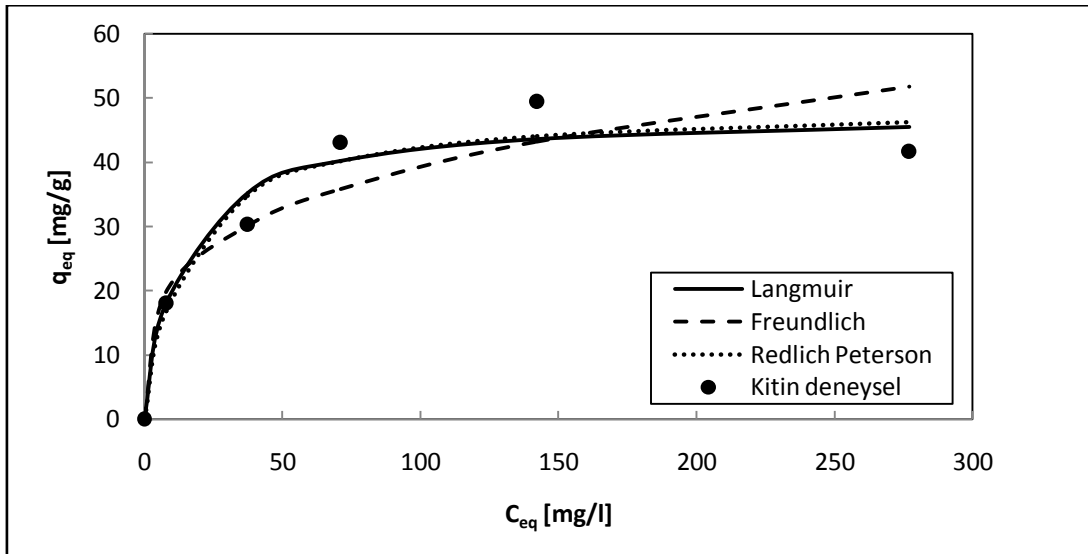
Çizelge 6.35. Kitin ve kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson adsorpsiyon sabitleri (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}= 0.8 g, 150 rpm).

Sorbent	a _R (mg ^{β+1} ·g ⁻¹ ·l ^{-β})	K _R (l·g ⁻¹)	β	R ²	Ort % Hata
Kitin	0.066	3.219	1	0.872	9.91
Kitosan	0.034	0.081	0.539	0.995	1.77

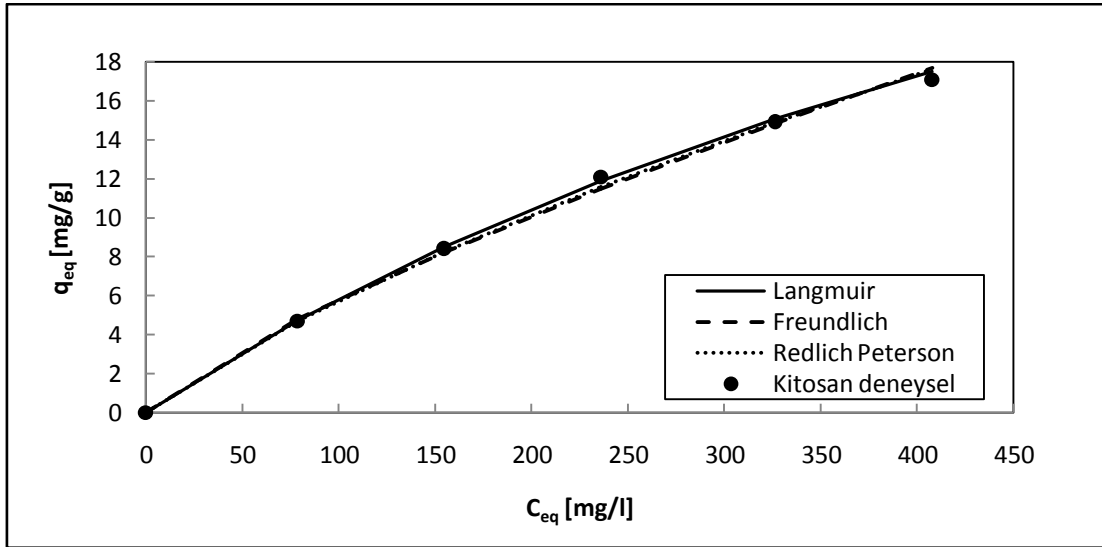
6.4.3.4. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırması

Kitin ve kitosanla kristal viyole adsorpsiyonunda uygulanan modellerin karşılaştırılması ve hangi modelin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığının anlaşılabilmesi için deneysel C_{eq} ' a karşı deneysel ve modellerden hesaplanan q_{eq} değerleri grafiğe aktarılarak Şekil 6.60 ve Şekil 6.61 oluşturulmuştur.

Kitinle gerçekleştirilen adsorpsiyonda Şekil 6.60 ile Çizelge 6.33, Çizelge 6.34 ve Çizelge 6.35'deki R^2 değerleri incelendiğinde deneysel izoterme en çok Langmuir izoterminin uyduğu görülmektedir. Redlich-Peterson izotermi ile Langmuir izoterminin ufak bir sapma ile çakışması da, Çizelge 6.35' deki bulguları destekler niteliktedir. Kitosanla kristal viyole adsorpsiyonu her üç modele de çok iyi uyum sağlamakla beraber en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.999$) Langmuir modelinde elde edilmiştir. İlımlı konsantrasyon aralıklarında söz konusu adsorpsiyon modelleri birbirleri ile iyi uyuşan sonuçlar verir.



Şekil 6.60. Kitin ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}C$, $pH=5$, $m_{sorbent}= 0.8$ g, 150 rpm).

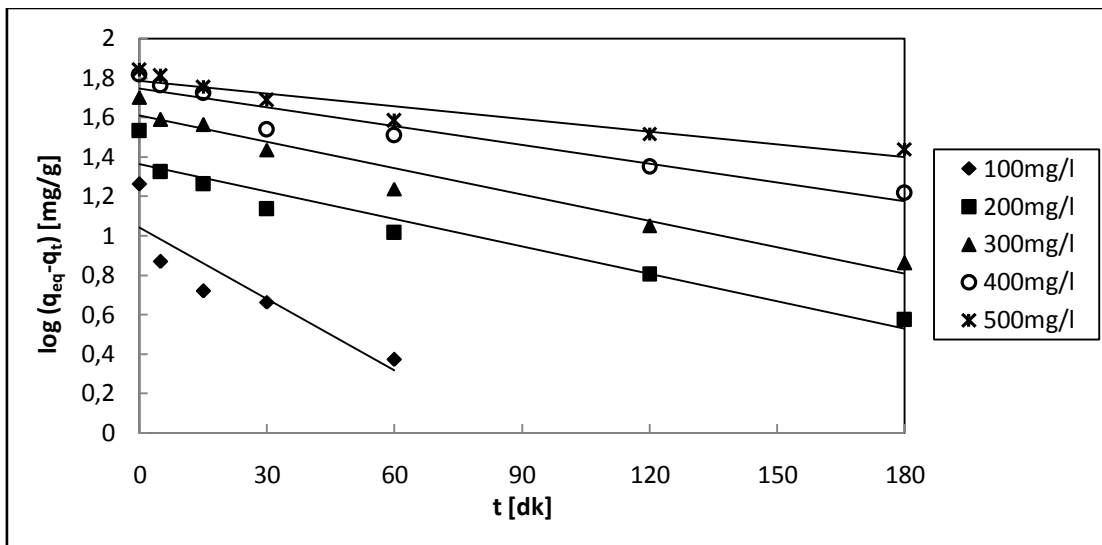


Şekil 6.61. Kitosan ile kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

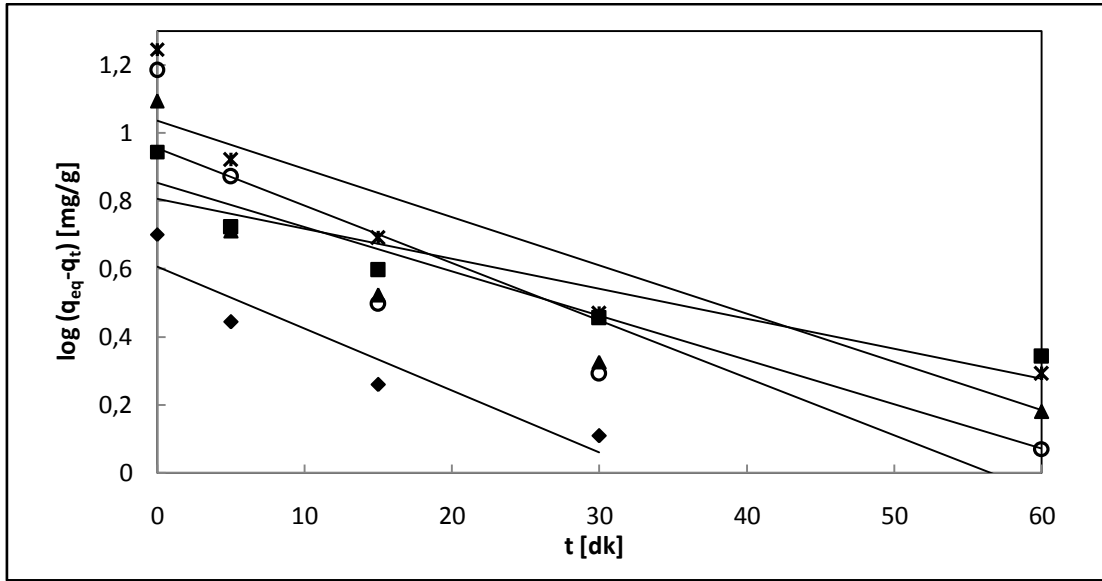
6.4.4. Kristal Viyole Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

6.4.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Kristal viyole boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, t 'ye karşı $\log(q_{\text{eq}}-q_t)$ ' nin grafiğe geçirilmesiyle Şekiller 6.62 ve 6.63 elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve y-eksenini kesim noktalarından, yalancı birinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.36 ile Çizelge 6.37'de verilmiştir.



Şekil 6.62. Kitin ile kristal viyole adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.63. Kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Kristal viyole boyar maddesinin kitine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu için elde edilen korelasyon katsayılarının değerleri yüksek olmasına rağmen, deneysel q_{eq} ve teorik q_{eq} değerleri arasındaki yüzde hatalar, özellikle düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında daha yüksektir (Çizelge 6.36). Çizelge 6.37’deki, deneysel q_{eq} ve teorik q_{eq} değerleri arasındaki yüksek yüzde hatalar ve düşük korelasyon katsayısı değerlerinden, kitosanla gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uymadığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.36. Kitin ile kristal viyole adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

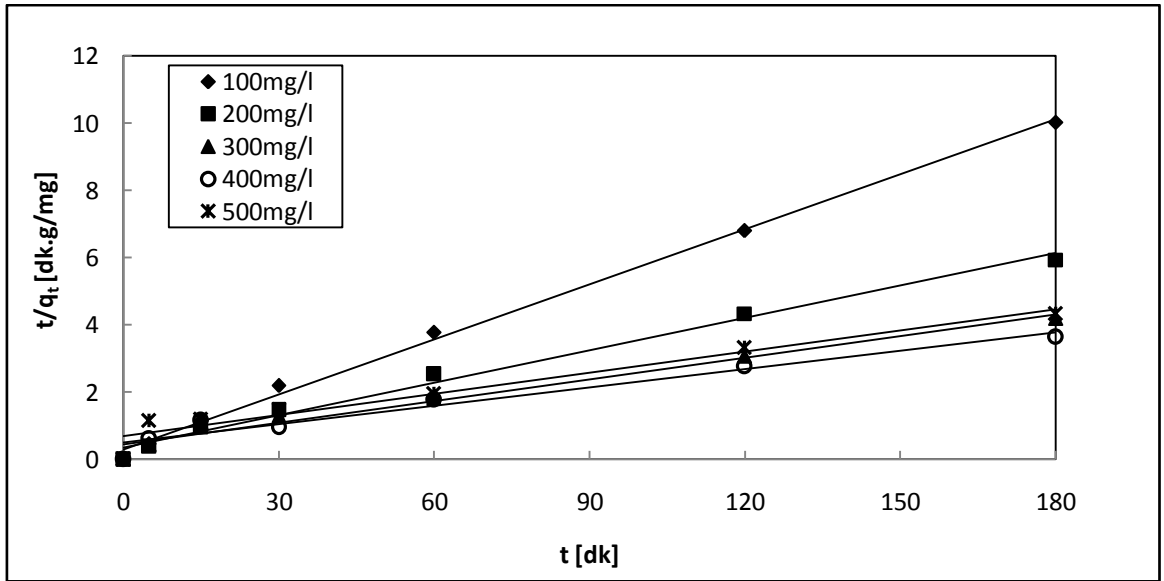
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
103.80	18.3	11.01	39.80	0.028	0.800
199.30	34.1	23.06	32.35	0.009	0.929
300.57	50.3	40.73	19.01	0.009	0.956
405.70	65.9	55.59	15.64	0.007	0.919
499.04	69.1	61.09	11.58	0.005	0.909

Çizelge 6.37. Kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

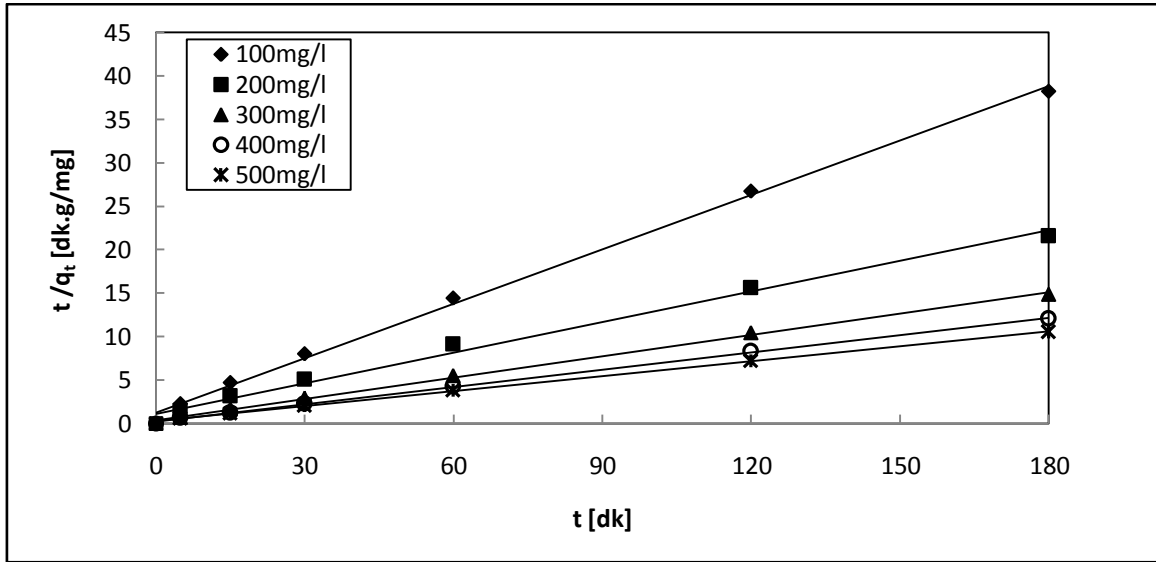
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
102.5	5	4.02	19.4	0.041	0.888
200.31	8.8	6.39	27.3	0.018	0.827
301.24	12.4	7.12	42.5	0.030	0.778
402.85	15.3	8.99	41.2	0.037	0.830
500.54	17.6	10.83	38.4	0.032	0.831

6.4.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Kristal viyole boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, t' 'ye karşı t/q_t 'nin grafiğe geçirilmesiyle Şekil 6.64 ve Şekil 6.65 elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve y- eksenini kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.38 ile Çizelge 6.39'da verilmiştir.



Şekil 6.64. Kitin ile kristal viyole adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.65. Kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.38 ile Çizelge 6.39'daki korelasyon değerleri incelendiğinde yüksek korelasyon değerlerinden her iki adsorbent türü ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu görülmektedir. Çizelgelerdeki deneysel q_{eq} ve teorik q_{eq} değerleri arasındaki yüzde hatalar kıyaslandığında, kitosanla gerçekleştirilen kristal viyole adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu görülmektedir. Her iki sorbentin kristal viyole adsorpsiyonu için elde edilen ikinci dereceden kinetik sabitlerin değerlerinin, artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile azaldığı görülmektedir.

Çizelge 6.38. Kitin ile kristal viyole adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
103.80	17.966	18.519	3.07	0.01	0.997
199.30	30.335	31.25	3.01	0.003	0.989
300.57	43.025	47.619	10.67	0.001	0.969
405.70	49.406	55.556	12.44	0.0007	0.951
499.04	41.617	47.619	14.42	0.0006	0.946

Çizelge 6.39. Kitosan ile kristal viyole adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

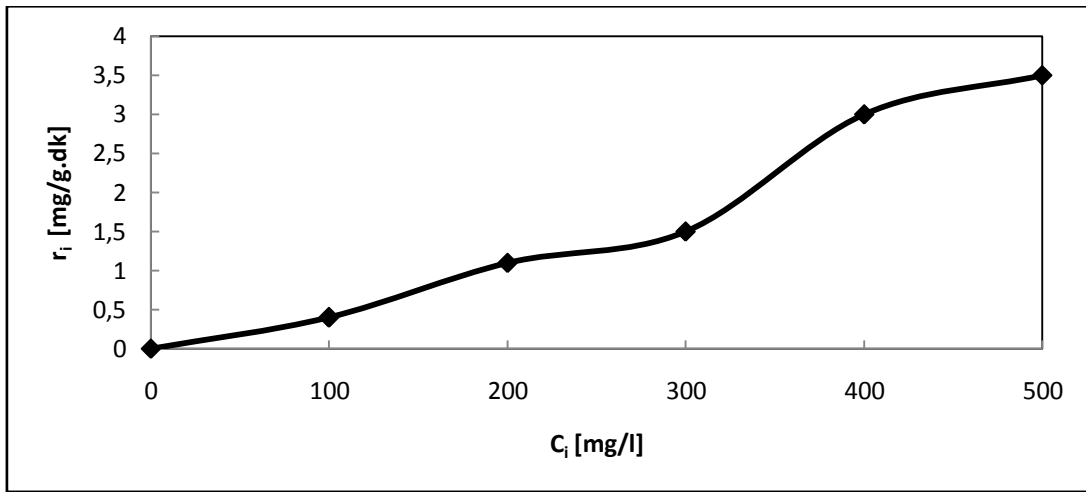
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
102.5	4.705	4.785	1.70	0.036	0.997
200.31	8.353	8.547	2.32	0.012	0.992
301.24	12.120	12.195	0.61	0.02	0.998
402.85	14.900	15.152	1.69	0.02	0.999
500.54	17.110	17.544	2.53	0.013	0.998

6.5. Metil Kırmızısı Boyar Maddesi Adsorpsiyonu Çalışmaları

6.5.1. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin Üzerine Adsorpsiyonu

Metil kırmızısı boyar maddesinin kitine adsorpsiyon deneyleri kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, $\text{pH} 5$ ve sorbent miktarı $0,8 \text{ g}$ olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek ($100, 200, 300, 400, 500 \text{ mg/l}$) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.66'da başlangıç boyar madde derişiminin kitin üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelenmektedir. Buna göre başlangıç boyar maddesi derişiminin artmasıyla adsorpsiyon ilk hızının arttığı görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon ilk hızına 500 mg/l başlangıç derişiminde 3.5 mg/g.dk değeri ile ulaşılmıştır.

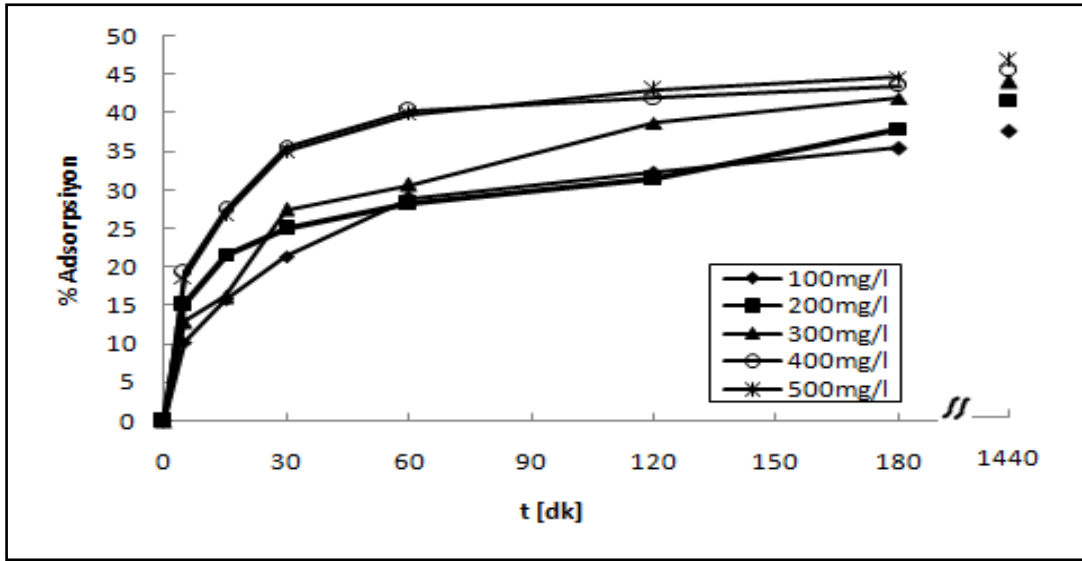


Şekil 6.66. Metil kırmızısı boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

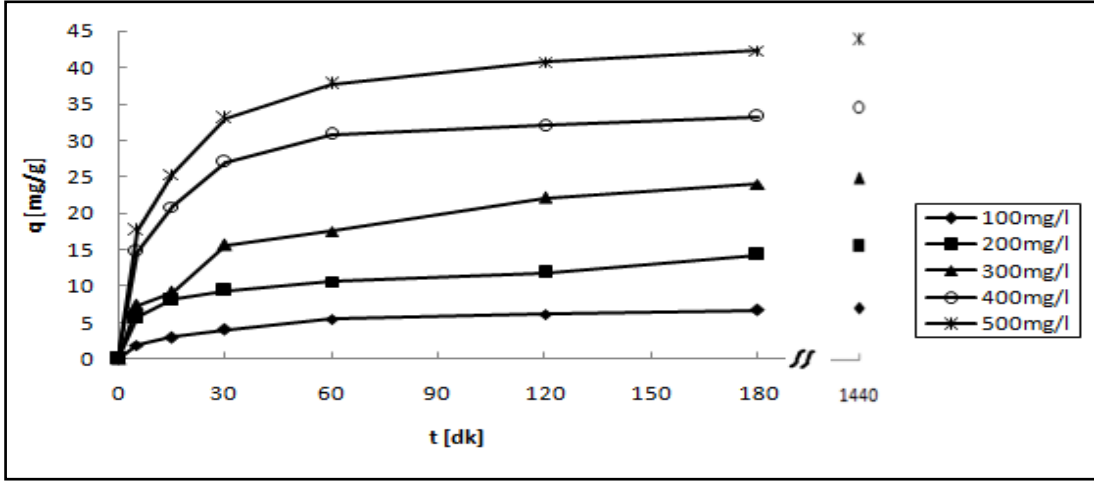
Çizelge 6.40, Şekil 6.67 ve Şekil 6.68’de ki sonuçlar incelendiğinde metil kırmızısı başlangıç derişiminin artmasıyla, adsorpsiyon verimliliğinin de artarak %35.5 ile %44.7 arasında değerler aldığı, aynı şekilde dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan metil kırmızısı miktarında artarak, 6.8 ile 42.3 mg/g arasında değerler aldığı görülmüştür.

Çizelge 6.40. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde metil kırmızısı boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
101.8	0.4	6.8	36.12	35.5
201.17	1.1	14.3	76.37	38
305.41	1.5	24	128.07	41.9
407.22	3	33.3	177.34	43.5
504.92	3.5	42.3	225.78	44.7



Şekil 6.67. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, kitine metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi (T=25°C, pH=5, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

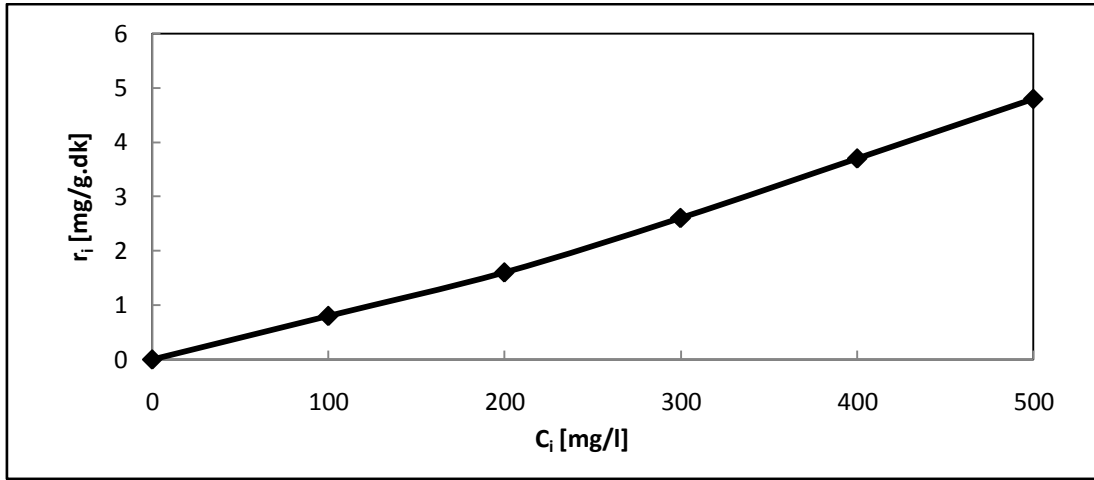


Şekil 6.68. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitine adsorplanan metil kırmızısı boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

6.5.2. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitosan Üzerine Adsorpsiyonu

Metil Kırmızısı boyar maddesinin kitosana adsorpsiyon deneyleri kesikli karıştırmalı kaplarda, 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 150 ml çözelti hacminde, $\text{pH} 5$ ve sorbent miktarı $0,8 \text{ g}$ olacak şekilde başlangıç boyar madde konsantrasyonları değiştirilerek ($100, 200, 300, 400, 500 \text{ mg/l}$) gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.69'da başlangıç boyar madde derişiminin kitin üzerine adsorpsiyonunun adsorpsiyon ilk hızı üzerine etkisi incelendiğinde başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla adsorpsiyon ilk hızında arttığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon ilk hızına; Çizelge 6.41'de de görüldüğü gibi 4.8 mg/g.dk değeri ile 500 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır.

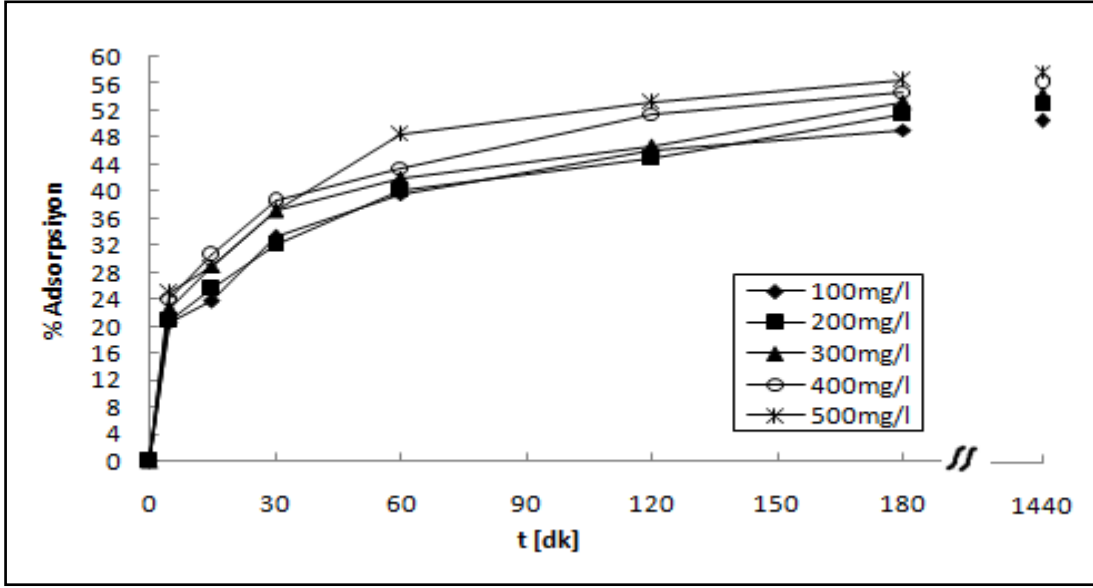


Şekil 6.69. Metil kırmızısı boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda başlangıç boyar madde derişiminin adsorpsiyon ilk hızına etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

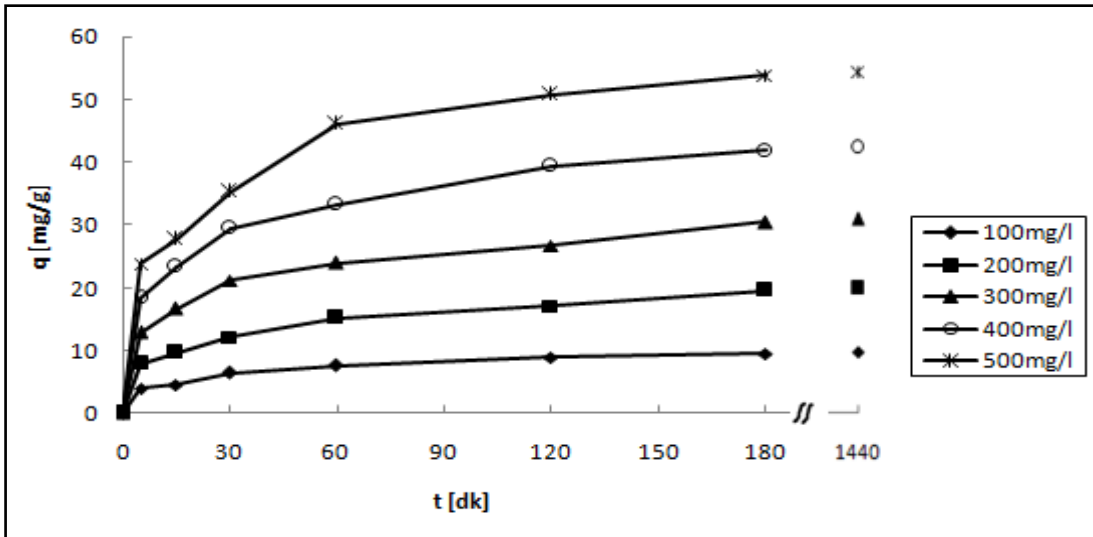
Çizelge 6.41, Şekil 6.70 ve Şekil 6.71’de gösterildiği üzere, başlangıç metil kırmızısı derişiminin 100 mg/l’den 500 mg/l’ye arttırılması, adsorpsiyon verimini %49.2’den %56.5’e yükseltmiştir. Denge de adsorplanan boyar madde miktarı ise başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla 9.5 mg/g değerinden 53.9 mg/g değerine ulaşmıştır.

Çizelge 6.41. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde metil kırmızısı boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda, başlangıç adsorpsiyon hızları ve denge adsorpsiyon verimleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8$ g, 150 rpm).

C_i (mg/l)	r_i (mg/g.dk)	q_{eq} (mg/g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads
103.44	0.8	9.5	50.9	49.2
203.05	1.6	19.6	104.53	51.5
305.41	2.6	30.5	162.56	53.2
407.22	3.7	41.9	223.31	54.8
509.03	4.8	53.9	287.35	56.5



Şekil 6.70. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde, kitosana metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyon verimlerinin zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



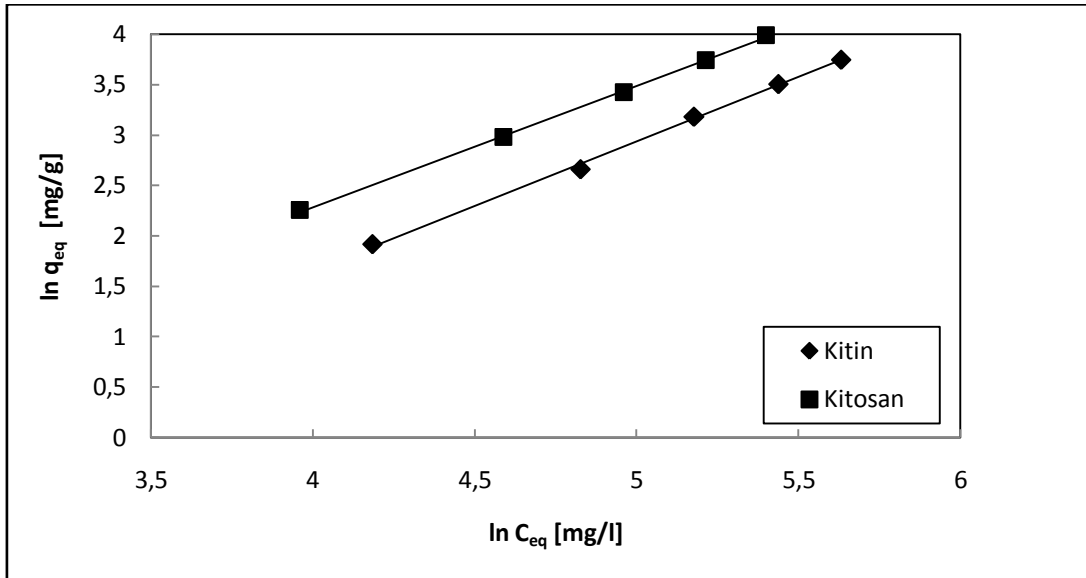
Şekil 6.71. Artan başlangıç boyar madde derişimlerinde birim sorbent ağırlığı başına kitosana adsorplanan metil kırmızısı boyar maddesi miktarının zamanla değişimi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

6.5.3. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosan Üzerine Adsorpsiyonunun Adsorpsiyon İzotermine Uyumunun İncelenmesi

Metil kırmızısı boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonundaki denge değerleri Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izoterm modellerine uygulanarak, izoterm parametreleri hesaplanmış ve izoterm modellerine uyumlar karşılaştırılmıştır. Kitin ve kitosana gerçekleştirilen metil kırmızısı adsorpsiyonunun Langmuir modeline uymadığı anlaşılmıştır.

6.5.3.1. Freundlich İzoterm Modeline Uyum

Şekil 6.72’de metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonunda kitin ve kitosan için elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin Freundlich izoterm modeline göre doğrusallaştırılması ile elde edilen adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Freundlich modelinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri de Çizelge 6.42’de verilmektedir. Çizelgedeki değerler incelendiğinde yüksek korelasyon değerlerinden kitin ve kitosanla gerçekleştirilen metil kırmızısı adsorpsiyonlarının Freundlich izoterm modeline uydukları söylenebilir. Kitosanın metil kırmızısı boyar maddesini adsorpsiyon kapasitesinin kitininkinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 6.72. Kitin ve kitosan ile metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izotermi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.42. Kitin ve kitosan ile metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Sorbent	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{l}^n$)	n	R^2
Kitin	0.032	0.783	0.998
Kitosan	0.105	0.834	0.999

6.5.3.2. Redlich Peterson İzoterm Modeline Uyumun İncelenmesi

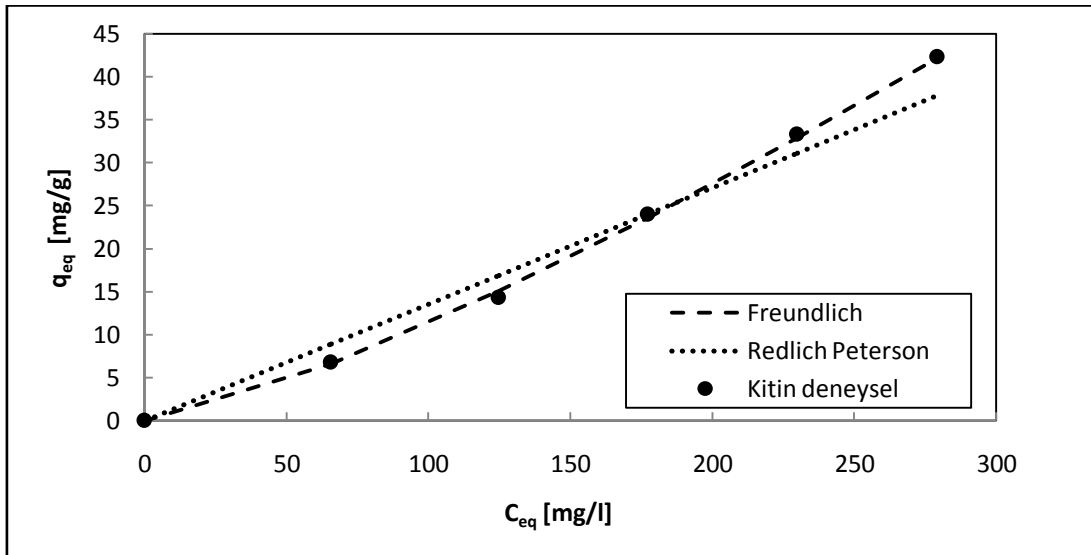
Kitin ve kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonunun Redlich Peterson modeline uyumu incelenmiş ve izoterm sabitleri hesaplanarak Çizelge 6.43' de verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlara göre Redlich Peterson üsseli olan β sabitlerinin 0 olması Redlich Peterson izotermine indirgenmiş olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.43. Kitin ve kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonu için elde edilen Redlich Peterson adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

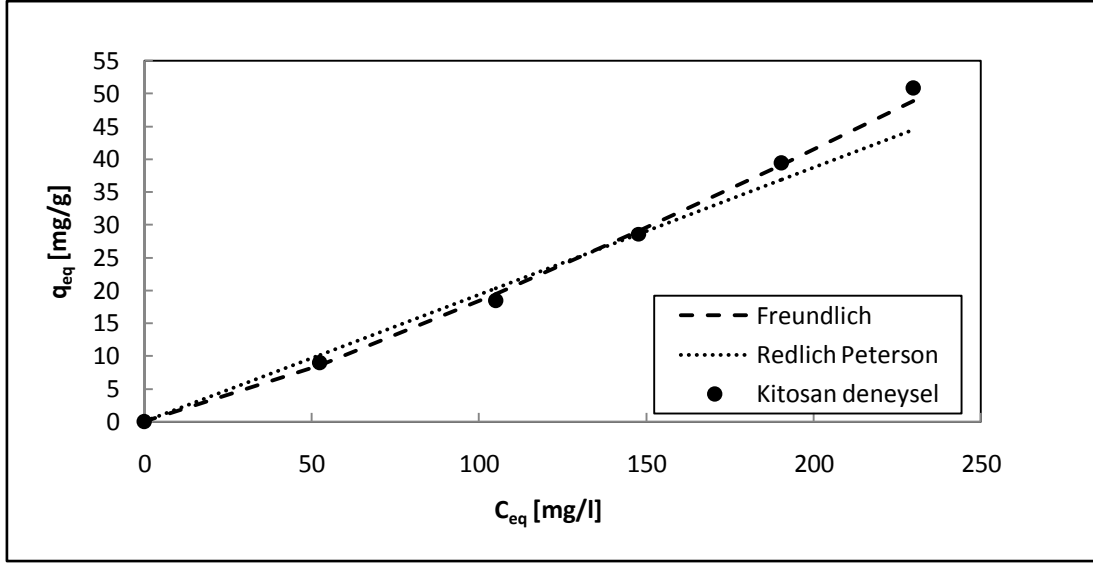
Sorbent	a_R ($\text{mg}^{\beta+1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{l}^{\beta}$)	K_R ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$)	β	R^2	Ort % Hata
Kitin	0.151	0.155	0	0.995	13.21
Kitosan	2.943	0.842	0	0.994	8.77

6.5.3.3. İzoterm Modellerine Uyumun Karşılaştırması

Kitin ve kitosanla metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonlarından elde edilen izotermelerin birbirleriyle karşılaştırılması amacıyla deneysel ve hesaplanan izoterm verileri q_{eq} 'ye karşı C_{eq} olarak grafiğe aktarılarak Şekil 6.73 ve Şekil 6.74 oluşturulmuştur. Şekiller incelendiğinde kitin ve kitosanla gerçekleştirilen metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonlarında deneysel izotermine en iyi uyan izotermine Freundlich izotermi olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.73. Kitin ile metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonu için Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

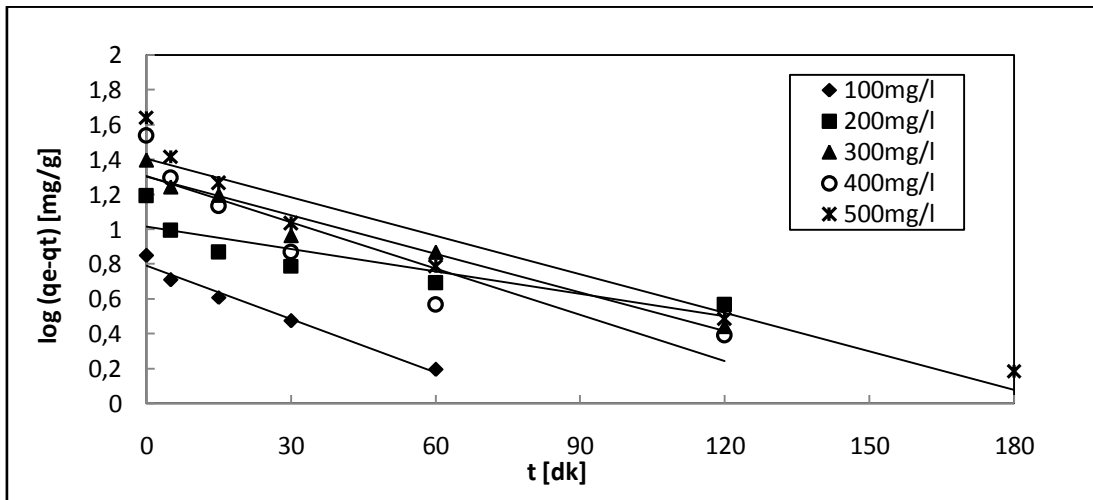


Şekil 6.74. Kitosan ile metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonu için Freundlich ve Redlich Peterson modellerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

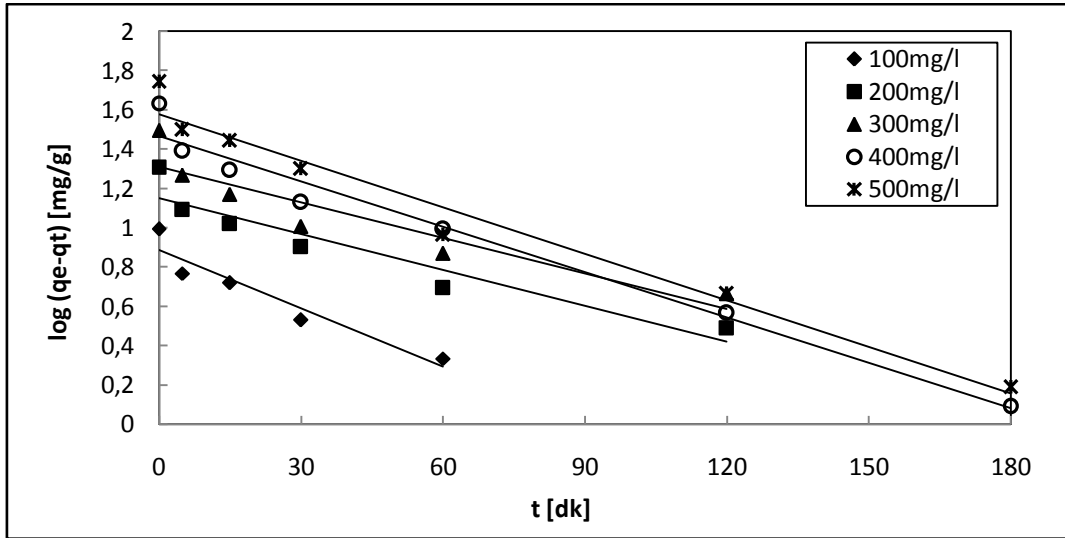
6.5.4. Metil Kırmızısı Boyar Maddesinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonunda Kinetik Modellere Uyumun İncelenmesi

6.5.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Metil kırmızısı boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu incelenmiş, t 'ye karşı $\log(q_{eq}-q_t)$ ' nin grafiğe geçirilmesiyle Şekiller 6.75 ve 6.76 elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve y - eksenini kesim noktalarından da yalancı birinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.44 ile Çizelge 6.45'de verilmiştir.



Şekil 6.75. Kitin ile metil kırmızısı adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.76. Kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

Çizelge 6.44. Kitin ile metil kırmızısı adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
101.8	6.8	6.20	12.31	0.023	0.978
201.17	14.3	10.32	33.58	0.009	0.771
305.41	24	19.95	19.97	0.016	0.959
407.22	33.3	20.13	41.59	0.018	0.843
504.92	42.3	25.46	41.96	0.016	0.922

Çizelge 6.45. Kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).

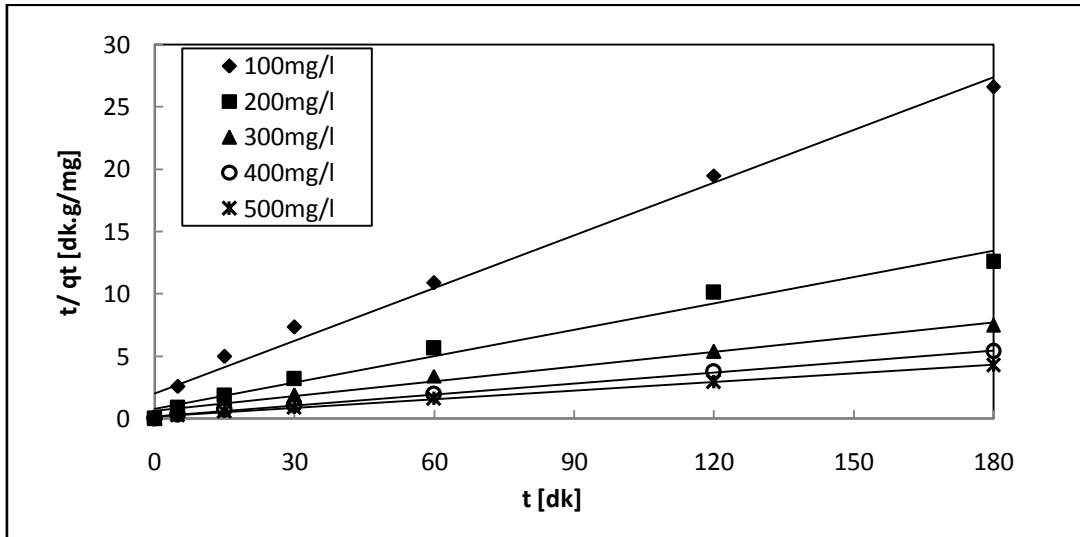
C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	%Hata	k_1 (1/dk)	R^2
103.44	9.5	7.67	22.14	0.021	0.912
203.05	19.6	14.09	30.26	0.014	0.896
305.41	30.5	20.37	35.13	0.014	0.852
407.22	41.9	29.17	32.32	0.016	0.973
509.03	56.5	37.75	31.87	0.016	0.97

Çizelge 6.44 ve Çizelge 6.45'deki sonuçlar incelendiğinde kitosanla gerçekleştirilen metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uyumundaki R^2 değerlerinin kitinin değerlerinden daha yüksek olduğu ve % hata değerlerindeki kitinin değerlerinden daha düşük olduğu

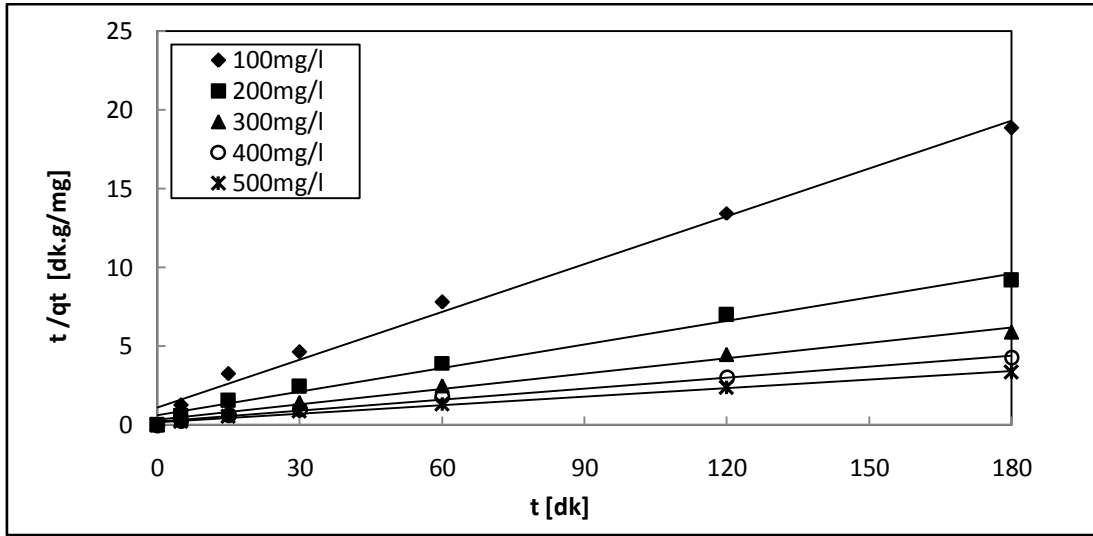
görülmektedir. Bu sonuçlardan metil kırmızısı boyar maddesinin kitosana adsorpsiyon kinetik modelinin, kitine göre yalancı birinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği anlaşılmaktadır. Metil kırmızısı boyar maddesinin her iki sorbentte yalancı birinci dereceden hız sabitinin çalışılan konsantrasyon aralığında ortalama 0.016 (1/dk) olduğu görülmektedir.

6.5.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Uyum

Metil kırmızısı boyar maddesinin kitin ve kitosana adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu deneysel verilerin t/q_t 'ye karşı t 'nin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 6.77 ve Şekil 6.78'deki gibi elde edilmiştir. Grafiklerdeki doğruların eğim ve y-ekseni kesim noktalarından da yalancı ikinci derece hız parametreleri hesaplanarak Çizelge 6.46 ile Çizelge 6.47'da verilmiştir.



Şekil 6.77. Kitin ile metil kırmızısı adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.78. Kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

Çizelge 6.46. Kitin ile metil kırmızısı adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
101.8	6.77	7.143	5.51	0.01	0.987
201.17	14.32	14.28	0.27	0.006	0.98
305.41	24.01	25.64	6.76	0.002	0.981
407.22	33.25	34.48	3.69	0.004	0.998
504.92	42.33	43.47	2.69	0.003	0.997

Çizelge 6.47. Kitosan ile metil kırmızısı adsorpsiyonunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}, 150 \text{ rpm}$).

C_i (mg/l)	q_{eq} (deneysel) (mg/g)	q_{eq} (teorik) (mg/g)	% Hata	k_2 (g/mg.dk)	R^2
103.44	9.54	9.90	3.78	0.009	0.99
203.05	19.60	20.00	2.04	0.004	0.985
305.41	30.48	31.25	2.52	0.003	0.989
407.22	41.87	43.47	3.82	0.002	0.992
509.03	53.87	58.82	9.18	0.001	0.992

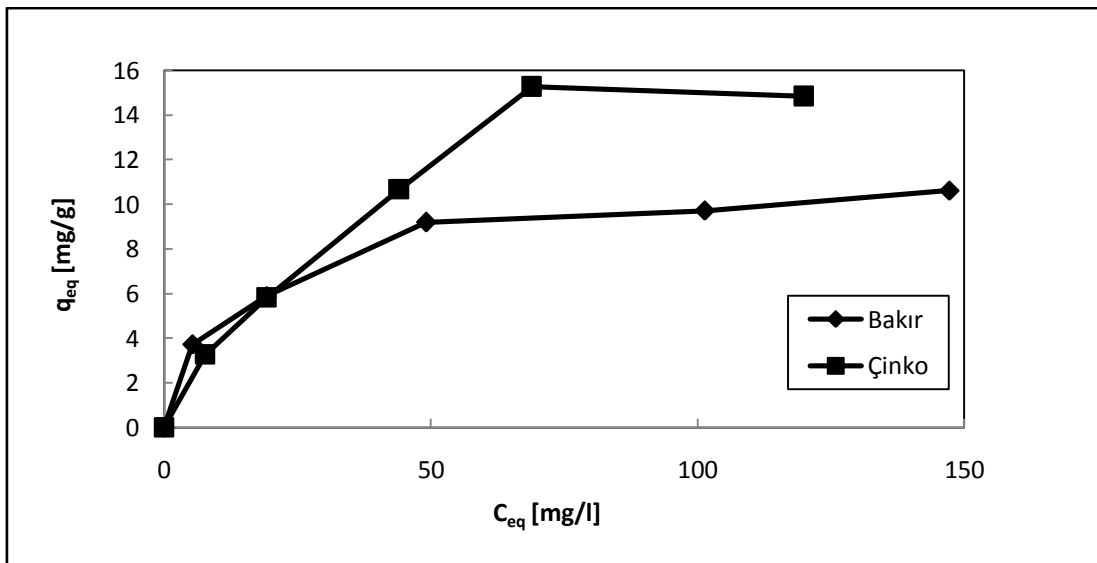
Çizelge 6.46 ve Çizelge 6.47'deki sonuçlar incelendiğinde, kitin ve kitosanla gerçekleştirilen metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonlarının yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayılarının, yalancı birinci dereceden modele göre daha büyük oldukları görülmektedir. Ayrıca deneysel q_{eq} ve teorik q_{eq} değerleri arasındaki % hataların ortalamaları karşılaştırıldığında, kitinle

gerçekleştirilen metil kırmızısı adsorpsiyonundaki, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumun hatası %4.88 iken, kitosanınki ise %5.04 hesaplanmıştır. Bu hata değerleri gerçekten düşük olup, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu desteklemektedir.

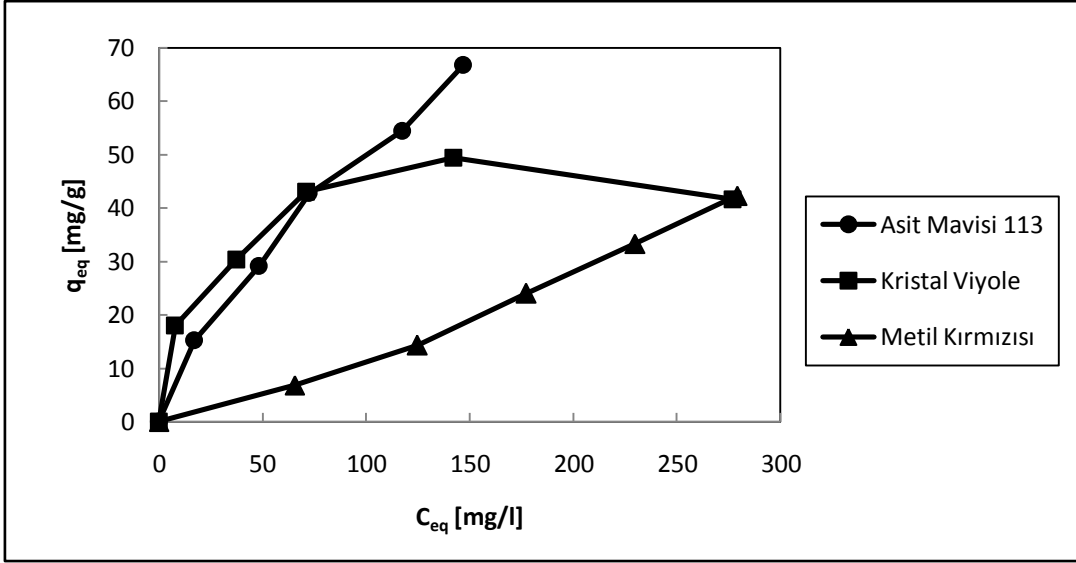
6.6 Bakır(II), Çinko(II) İyonlarının ve Asit Mavisi 113, Kristal Viyole, Metil Kırmızısı Boyar Maddelerinin Kitin ve Kitosana Adsorpsiyonlarının Karşılaştırılması

Kitin ve kitosana bakır(II), çinko(II) iyonlarının ve asit mavisi 113, kristal viyole, metil kırmızısı adsorpsiyonlarında adsorbent kapasitelerinin karşılaştırılması amacıyla C_{eq} ' a karşı q_{eq} değerleri grafiğe aktarılarak kitin için Şekil 6.79 ve Şekil 6.80 kitosan için ise Şekil 6.81 ve Şekil 6.82 oluşturulmuştur.

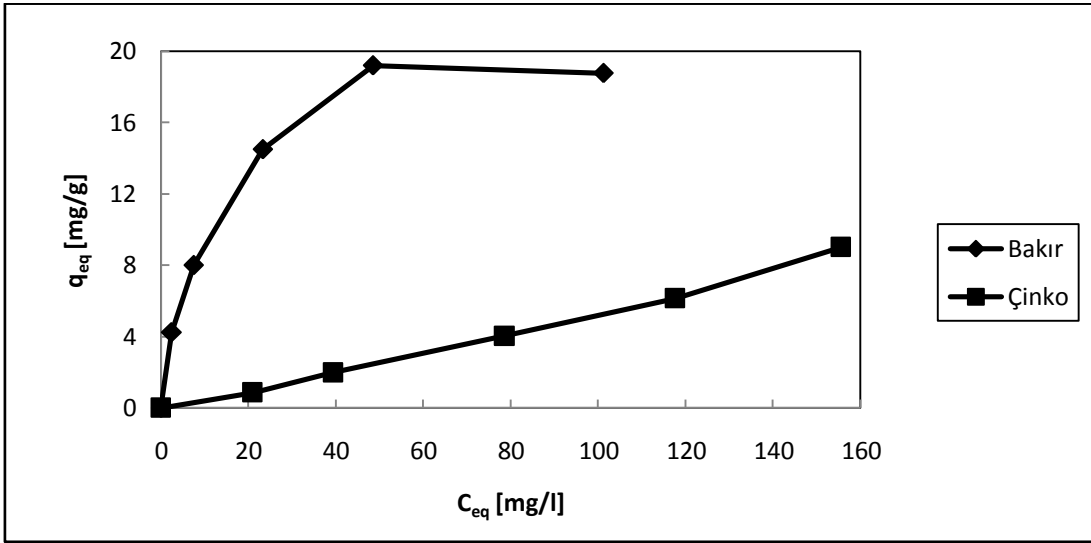
Şekil 6.79 incelendiğinde kitinin çinko(II) iyonunu adsorplama kapasitesinin bakır(II) iyonunu adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun aksine Şekil 6.81'de ise kitosanın bakır(II) iyonu adsorplama kapasitesinin çinko(II) iyonunu adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kitinin ve kitosanın boyar maddeleri adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılmasında ise Şekil 6.80 ve Şekil 6.82'de görüldüğü üzere kitin için adsorpsiyon kapasitelerinin sıralaması yüksek derişimlerde asit mavisi 113 > kristal viyole > metil kırmızısı şeklindedir. Kitosan için adsorpsiyon kapasitelerinin sıralaması ise asit mavisi 113 > metil kırmızısı > kristal viyole şeklindedir.



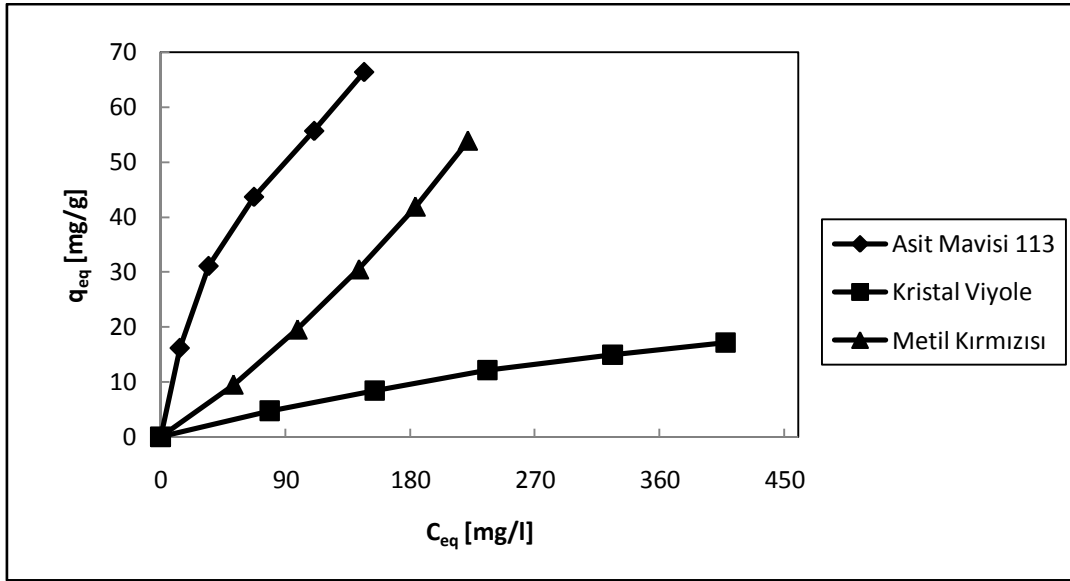
Şekil 6.79. Kitinin bakır(II) ve çinko(II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}= 0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.80. Kitinin asit mavisi 113, kristal viyole ve metil kırmızısı boyar maddelerini adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.81. Kitosanın bakır(II) ve çinko(II) iyonlarını adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması ($T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5$, $m_{\text{sorbent}}=0.8 \text{ g}$, 150 rpm).



Şekil 6.82. Kitosanın asit mavisi 113, kristal viyole ve metil kırmızısı boyar maddelerini adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması (T=25°C, pH=5, m_{sorbent}=0.8 g,150 rpm).

6.7. Bakır(II) iyonu ve Asit Mavisi 113 Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi

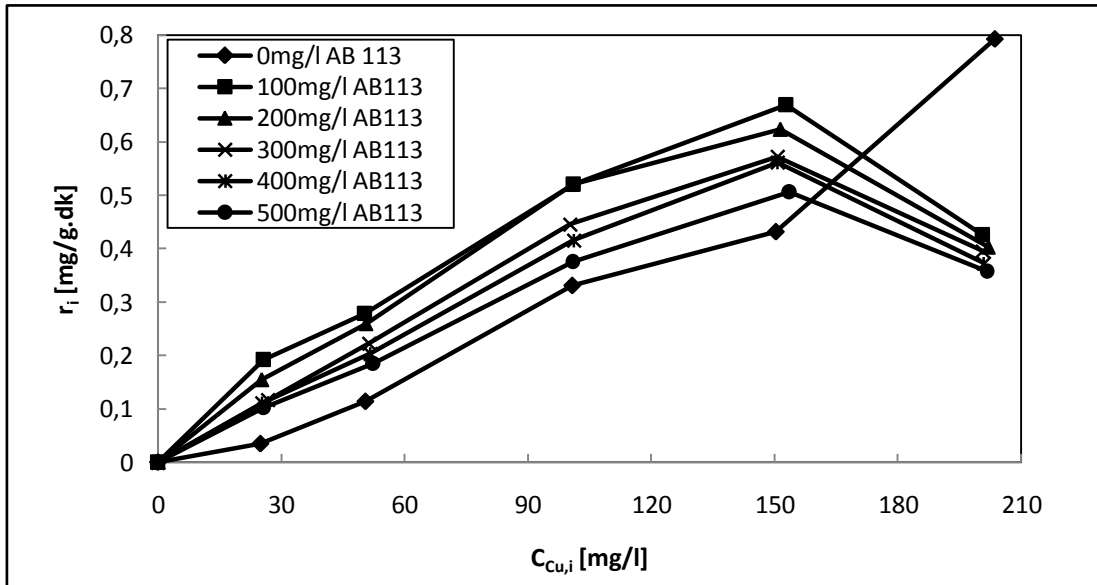
Bakır(II) ağır metal iyonu ve asit mavisi 113 boyar maddesi içeren ikili karışımların kitin ve kitosana adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, 100 mg/l'den 500 mg/l'ye kadar değiştirilen boyar madde derişimleri sabit tutulmuştur. Deneyler; sıcaklık 25°C'de, pH=5'de, 0.8 g sorbent varlığında 150 rpm karıştırma hızında ve 150 ml çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.83'de bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır iyonu başlangıç derişimiyle değişimi görülmektedir. Buna göre; bakır(II) iyonu derişiminin 25, 50, 100 ve 150 mg/l olduğu durumlarda adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde boyar madde eklenmesiyle, bakır(II) adsorpsiyon ilk hızı asit mavisi 113 boyar maddesi içermeyen ortama göre artmıştır. Bunun nedeni toplam derişimin artmasıyla adsorpsiyon için sürücü gücün artmasıdır. Bakır iyonu adsorpsiyon ilk hızı 100-500 mg/l derişim aralığında artan boyar madde derişimi ile azalmıştır. Maksimum bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızı 150 mg/l bakır içeren ortamlarda elde edilmiştir.

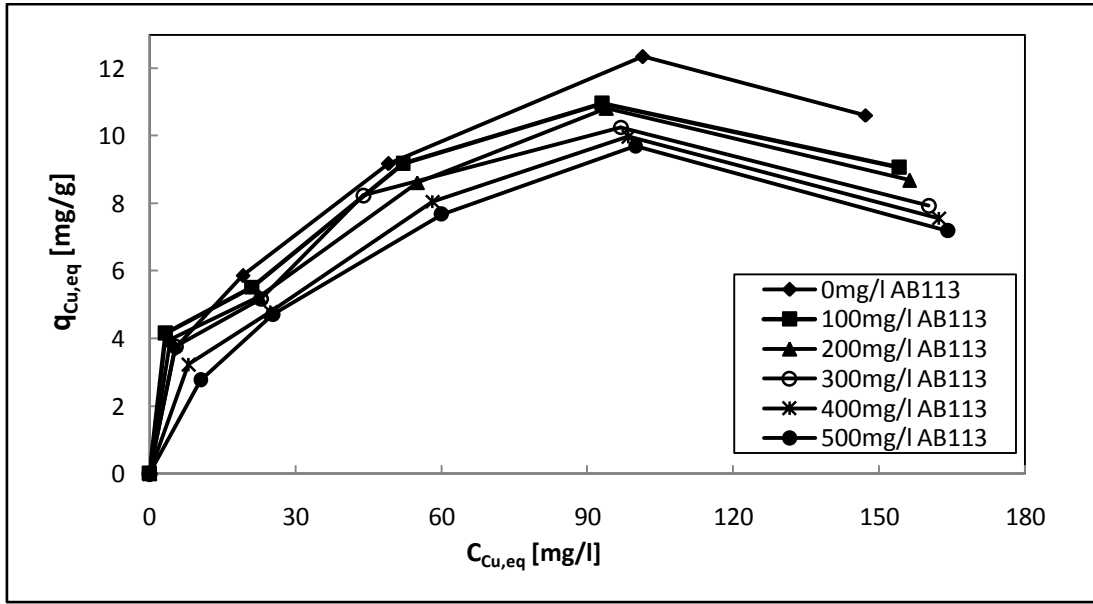
Şekil 6.84'de bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, birim kitin ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının, asit mavisi 113 boyar maddesinin ortamdaki derişiminin artmasıyla genel olarak azaldığı görülmektedir.

Şekil 6.85, artan derişimlerde asit mavisi 113 boyar maddesi varlığında, bakır(II) iyonu adsorpsiyon veriminin, başlangıç bakır(II) derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulmuştur. Buna göre adsorpsiyon ortamında asit mavisi 113 boyar maddesinin konsantrasyonunun artırılması ile, bakır(II) adsorpsiyon verimliliği azalmaktadır.

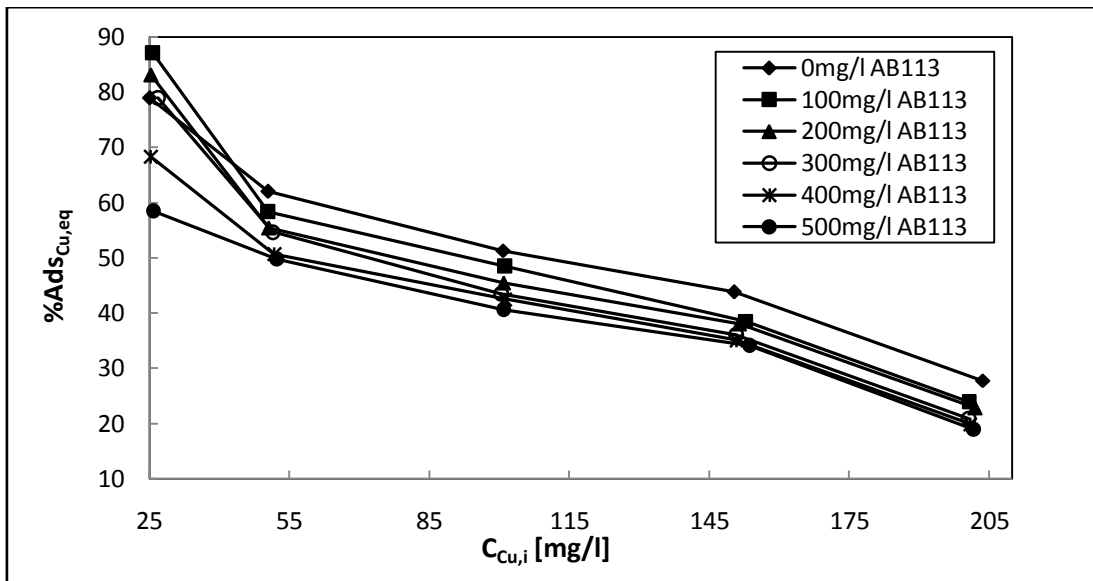
Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, adsorplanan asit mavisi 113 adsorpsiyon ilk hızlarını, adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre önemli ölçüde düşürmüştür (Şekil 6.86, Şekil 6.87, Şekil 6.88). Asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tek bileşenli sistemlerine göre bir ölçüde azalma olmakla beraber, bu azalma asit mavisi 113'deki kadar belirgin değildir.



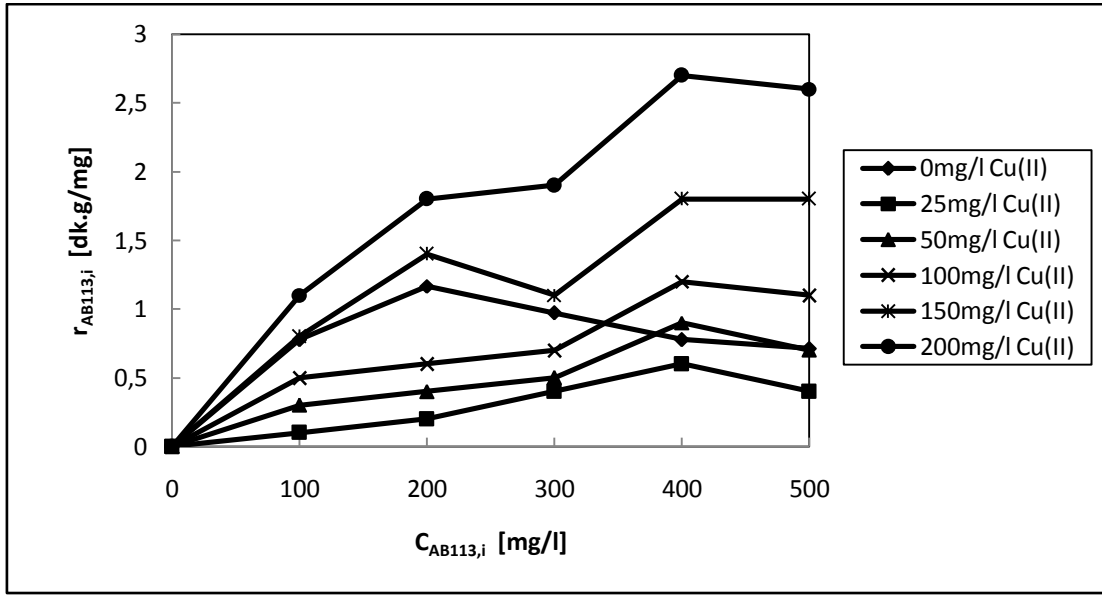
Şekil 6.83. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle değişimi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).



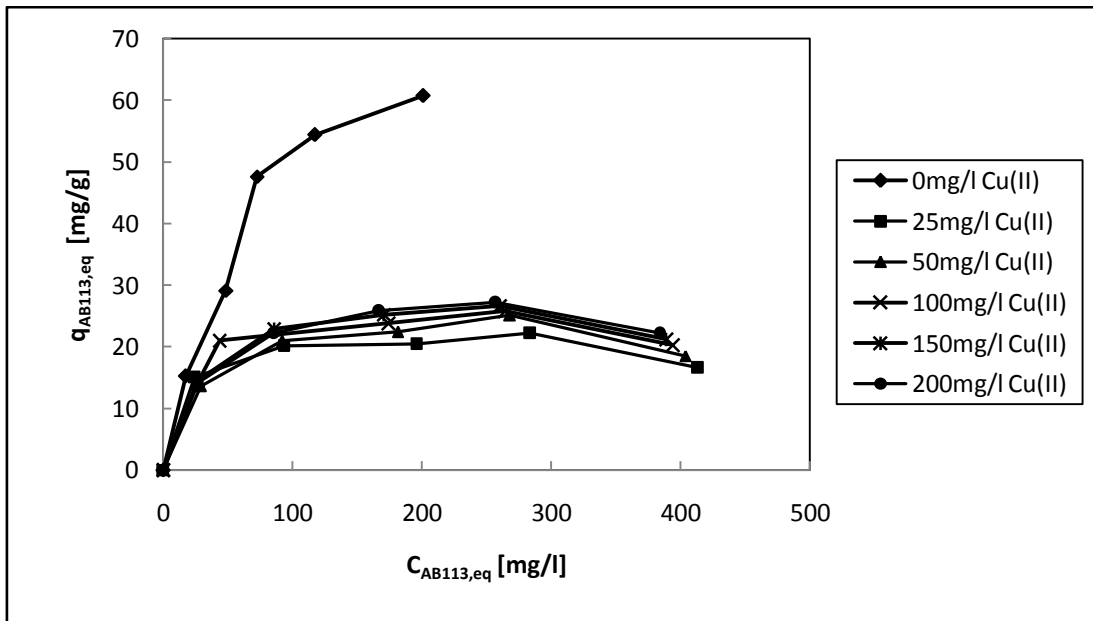
Şekil 6.84. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonunun denge izotermleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent} = 0.8$ g, 150 rpm).



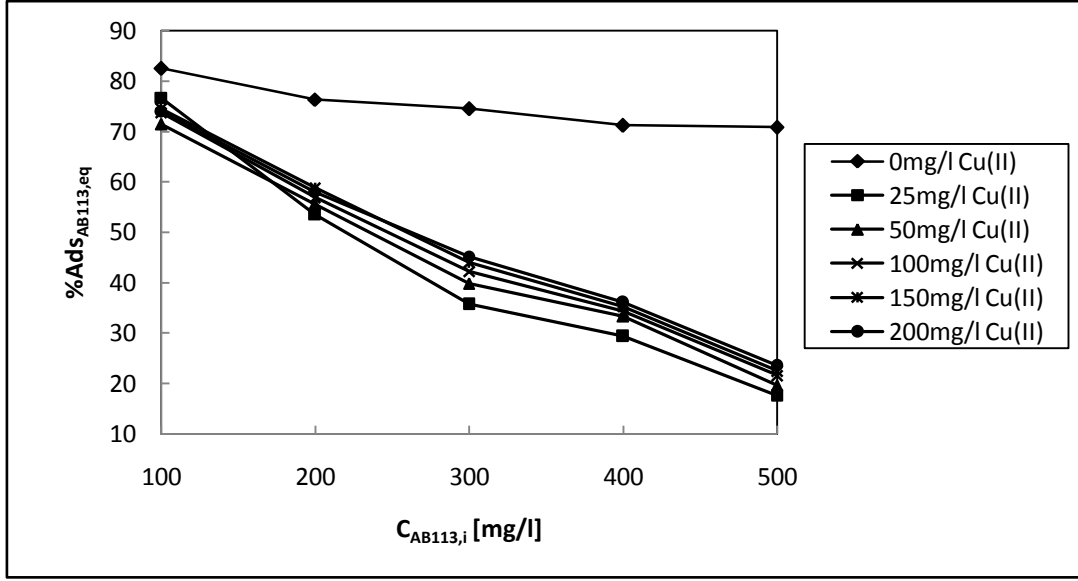
Şekil 6.85. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent} = 0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.86. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, asit mavisi 113 adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, asit mavisi 113 başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.87. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, asit mavisi 113 boyar maddesinin denge izotermleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.88. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, asit mavisi 113 adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç asit mavisi 113 derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent} = 0.8$ g, 150 rpm).

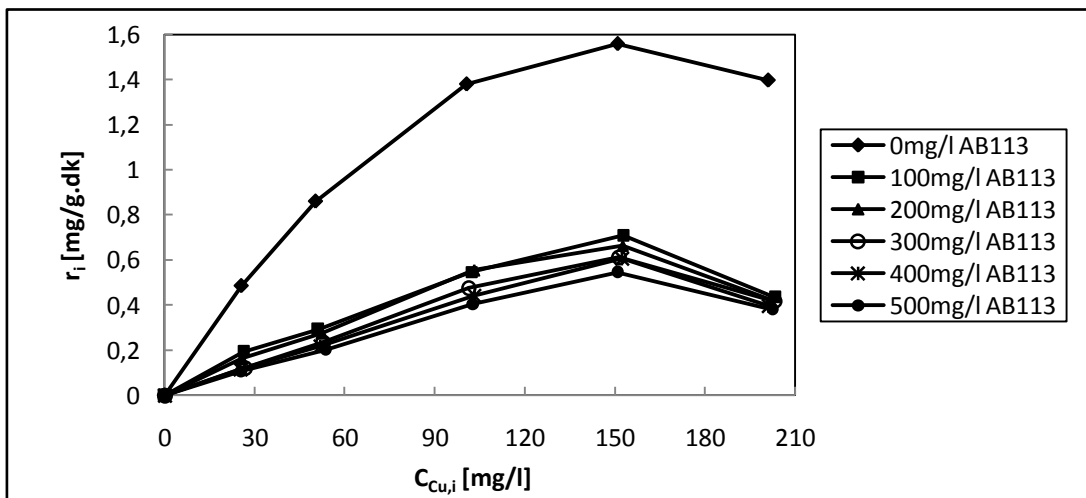
Çizelge 6.48. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8\text{g}$, 150 rpm).

$C_{\text{Cu},i}$ (mg/l)	$C_{\text{AB113},i}$ (mg/l)	$C_{\text{ads,Cu}}$ (mg/l)	$C_{\text{ads,AB113}}$ (mg/l)	$C_{\text{ads,top}}$ (mg/l)	q_{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25	0	19.73	0.00	19.73	3.70	78.93
50.5	0	31.31	0.00	31.31	5.87	62.00
100.8	0	51.71	0.00	51.71	9.70	51.30
150.4	0	48.99	0.00	48.99	9.18	32.57
203.7	0	56.57	0.00	56.57	10.61	27.77
0	101.4	0.00	83.66	83.66	15.69	82.50
0	200.8	0.00	153.21	153.21	28.73	76.30
0	302.6	0.00	255.70	255.70	47.94	84.50
0	400.7	0.00	285.30	285.30	53.49	71.20
0	501.3	0.00	354.92	354.92	66.55	70.80
26.5	100.8	22.38	77.16	99.54	18.66	78.20
52.4	101.3	29.40	71.97	101.37	19.01	65.96
102.6	103.4	49.03	74.22	123.25	23.11	59.83
150.4	102.6	58.92	75.39	134.31	25.18	53.09
201.3	100.9	47.91	74.59	122.50	22.97	40.54
25.9	201.5	21.04	107.80	128.84	24.16	56.66
50.6	200.7	28.02	111.22	139.24	26.11	55.41
103.5	204.6	45.90	84.70	130.59	24.49	42.39
151.7	203.2	57.68	118.83	176.51	33.10	49.74
203.1	201.8	46.22	116.35	162.57	30.48	40.15
24.9	301.4	21.17	107.39	128.55	24.10	39.40
51.3	303.2	28.11	120.00	148.10	27.77	41.78
102.7	300.8	43.64	103.65	147.30	27.62	36.50
152.6	303.5	54.39	132.79	187.18	35.10	41.04
201.4	301.9	41.95	135.87	177.82	33.34	35.33
26.7	400.9	17.29	118.28	135.57	25.42	31.70
50.8	401.8	26.23	133.80	160.03	30.01	35.36
102.7	400.6	43.03	137.41	180.44	33.83	35.85
152.4	403.2	52.93	141.80	194.73	36.51	35.05
203.6	402.5	40.02	144.72	184.74	34.64	30.48
25.2	500.6	15.08	88.11	103.19	19.35	19.62
53.6	501.7	26.06	98.47	124.53	23.35	22.43
101.8	503.8	40.90	108.39	149.29	27.99	24.65
152.5	501.5	52.39	112.66	165.05	30.95	25.24
201.7	502.6	38.18	118.32	156.50	29.34	22.22

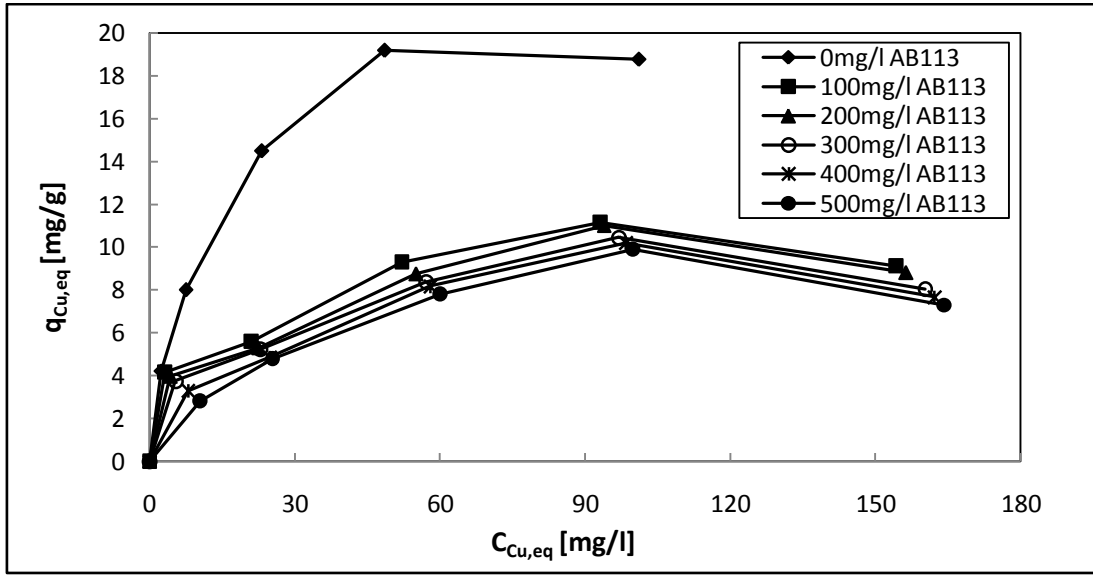
Şekil 6.89, Şekil 6.90, Şekil 6.91’de bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonu sonuçları adsorpsiyon ilk hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi açılarından incelenmiştir. Ayrıca toplam adsorpsiyon sonuçları Çizelge 6.49’da ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Şekil 6.89’ye göre bakır(II) adsorpsiyon ilk hızının, adsorpsiyon ortamında asit mavisi 113 boyar maddesinin derişiminin artmasıyla azaldığı görülmektedir. Asit mavisi 113 varlığında elde edilen bakır(II) asorpsiyon ilk hızları, tek bileşenli bakır(II) sistemine göre önemli ölçüde düşük olup, maksimum adsorpsiyon ilk hızı 150 mg/l bakır(II) başlangıç konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bakır(II) iyonlarının denge giderimi ve adsorpsiyon verimlilikleri de tek bileşenli bakır(II) sistemine göre belirgin bir şekilde daha düşük olup, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında düzgün bir şekilde azalmaktadır (Şekil 6.90 ve Şekil 6.91).

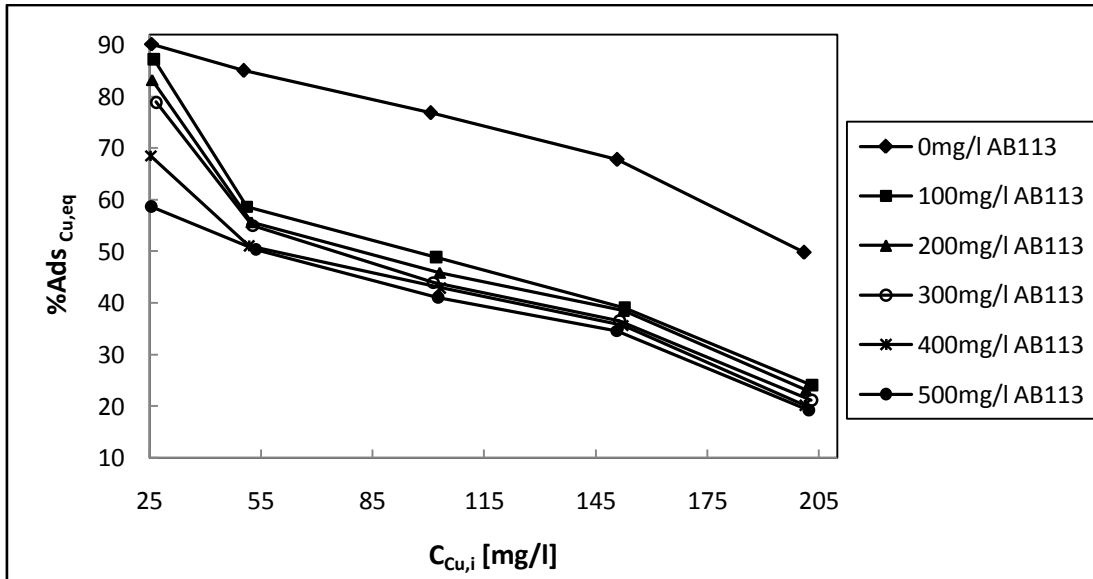
Asit mavisi 113 boyar maddesinin adsorpsiyon ilk hızları, denge giderimleri ve adsorpsiyon verimlilikleri, artan bakır(II) iyonu konsantrasyonları ile tek bileşenli sistemine göre belirgin şekilde azalmaktadır (Şekil 6.92, Şekil 6.93, Şekil 6.94). Ancak ortamdaki asit mavisi 113 boyar maddesinin konsantrasyonu ve/veya oranı bakır(II) iyonlarına göre arttırıldığında, bir seçimlilik elde edilmektedir. Toplam bakır(II) iyonu ve boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri bakır(II) bileşeninin tekli sistemlerine göre daha yüksektir, asit mavisi 113’ün tekli sistemine göre ise daha düşüktür (Çizelge 6.49).



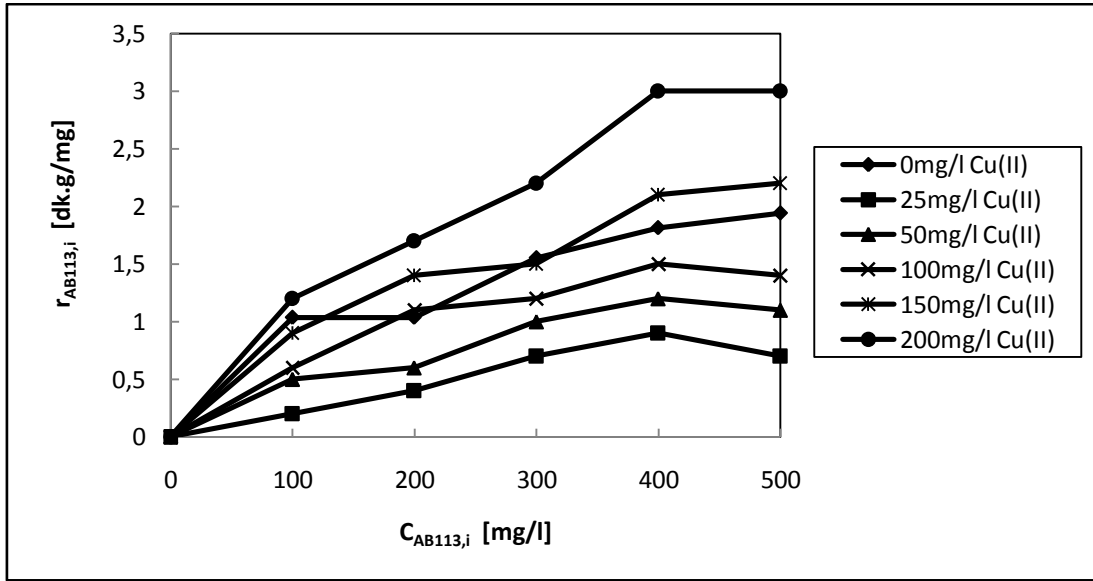
Şekil 6.89. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle derişimi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



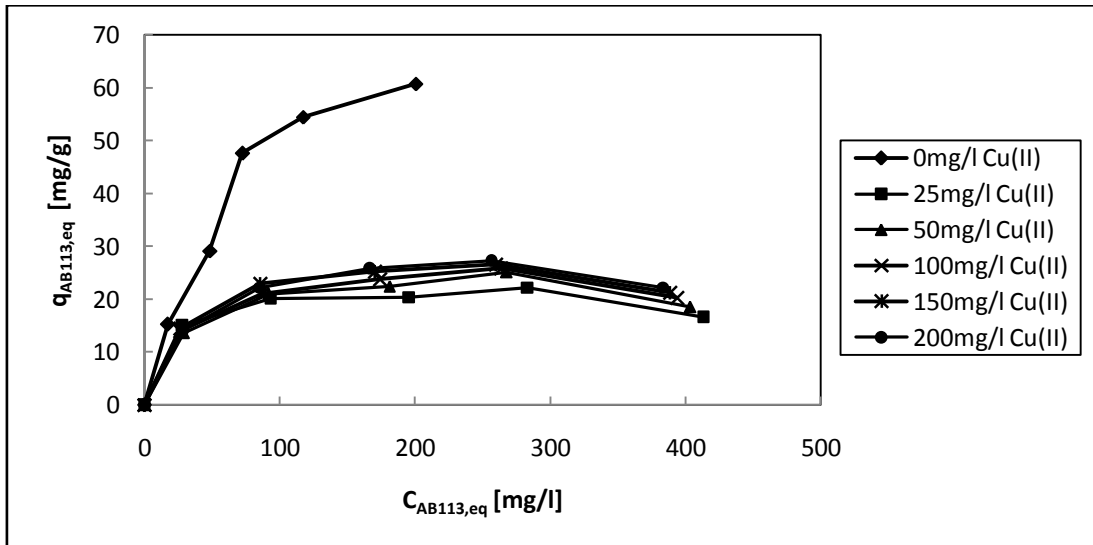
Şekil 6.90. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonunun kitine adsorpsiyonunun denge izotermi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



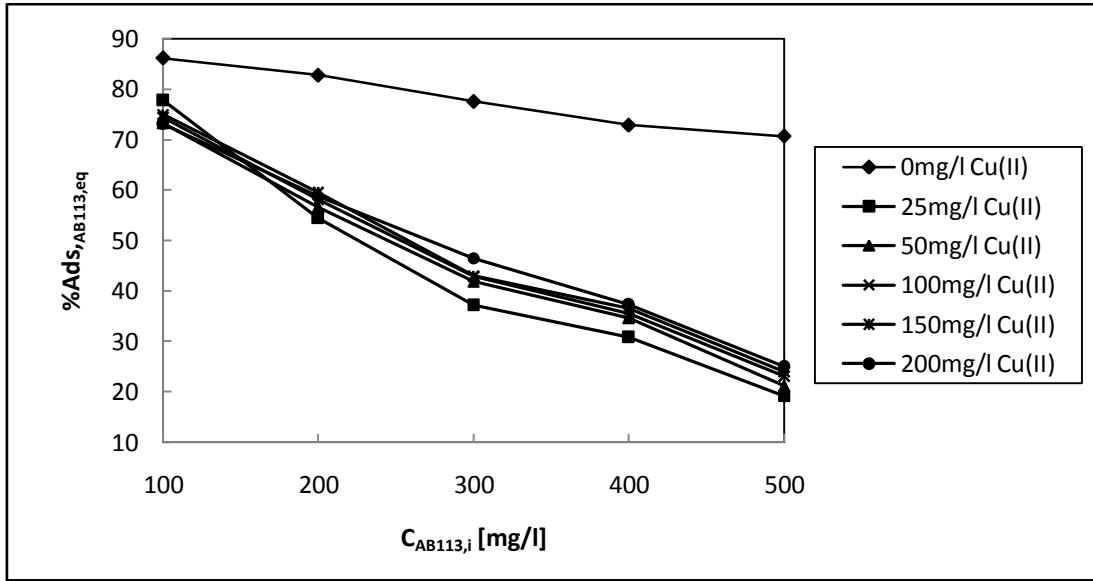
Şekil 6.91. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.92. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, asit mavisi 113 adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, asit mavisi 113 başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.93. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, asit mavisi 113 boyar maddesinin denge izotermi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.94. Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, asit mavisi 113 adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç asit mavisi 113 derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.49.Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5,T=25°C, m=0.8g,150 rpm).

$C_{Cu,i}$ (mg/l)	$C_{AB113,i}$ (mg/l)	$C_{ads,Cu}$ (mg/l)	$C_{ads,AB113}$ (mg/l)	$C_{ads,top}$ (mg/l)	q_{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25.06	0	23.08	0.00	23.08	4.33	92.11
50.3	0	42.76	0.00	42.76	8.02	85.00
100.6	0	77.33	0.00	77.33	14.50	76.87
151.1	0	102.34	0.00	102.34	19.19	67.73
201.3	0	100.08	0.00	100.08	18.76	49.72
0	103.8	0.00	86.37	86.37	16.19	83.21
0	199.3	0.00	165.85	165.85	31.10	83.22
0	300.5	0.00	233.19	233.19	43.72	77.60
0	405.7	0.00	297.07	297.07	55.70	73.22
0	499	0.00	354.07	354.07	66.39	70.96
26.1	100.8	22.91	78.27	101.17	18.97	79.73
50.6	103.5	30.02	75.06	105.08	19.70	68.19
101.5	102.6	49.93	77.23	127.16	23.84	62.30
152.4	101.7	59.56	76.28	135.84	25.47	53.46
203.1	100.6	48.69	75.44	124.13	23.27	40.87
25.8	201.5	21.47	111.07	132.54	24.85	58.31
51.3	203.6	29.18	114.05	143.23	26.85	56.19
102.6	202.5	47.28	117.71	164.99	30.94	54.08
151.7	200.8	58.74	121.88	180.62	33.87	51.24
201.8	201.4	46.61	118.25	164.86	30.91	40.89
25.3	300.6	21.15	111.86	133.01	24.94	40.81
50.9	301.2	28.99	127.04	156.03	29.25	44.31
101.4	300.8	44.52	129.90	174.42	32.70	43.37
152.2	303.7	55.31	165.44	220.75	41.39	48.42
202.1	302.1	42.94	140.76	183.69	34.44	36.43
26.7	402.1	17.33	123.54	140.87	26.41	32.85
52.3	401.3	26.45	139.51	165.96	31.12	36.59
102.4	400.8	44.28	143.29	187.57	35.17	37.28
151.6	403.5	54.23	146.69	200.93	37.67	36.20
203.4	401.7	40.58	150.51	191.09	35.83	31.58
26.1	502.3	15.00	96.65	111.65	20.94	21.13
51.7	503.1	26.95	106.57	133.52	25.04	24.07
103.4	500.4	42.10	116.22	158.31	29.68	26.22
152.7	501.7	52.15	120.19	172.34	32.31	26.34
202.4	500.6	38.82	125.45	164.27	30.80	23.37

6.7.1. Bakır(II) iyonu ve Asit Mavisi 113 Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

Bakır(II) iyonu ve asit mavisi 113 boyar maddesi içeren ikili karışımların pH 5’de, 25°C’de kitin ve kitosana adsorpsiyonunun çok bileşenli adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve adsorpsiyon denge giderim değerlerinin en iyi çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür.

Çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeli sabitleri bakır(II) ve asit mavisi 113’ün ikili sistem adsorpsiyon verilerinden MS Excel 2007 bilgisayar programındaki çözücü eklentisi kullanılarak hesaplanarak Çizelge 6.50’de verilmiştir.

Çizelge 6.50. Bakır(II)-asit mavisi 113 ikili sistemi için hesaplanan çok bileşenli Redlich Peterson İzoterm parametreleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

Sorbent	Bakır(II)			Asit Mavisi 113		
	a_{R1} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R1} (l.g^{-1})	β_1	a_{R2} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R2} (l.g^{-1})	β_2
Kitin	0.075	1.251	0.873	0.091	1.927	0.846
Kitosan	1.415	12.792	0.783	1.569	24.80	0.892

6.8. Bakır(II) iyonu ve Kristal Viyole Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi

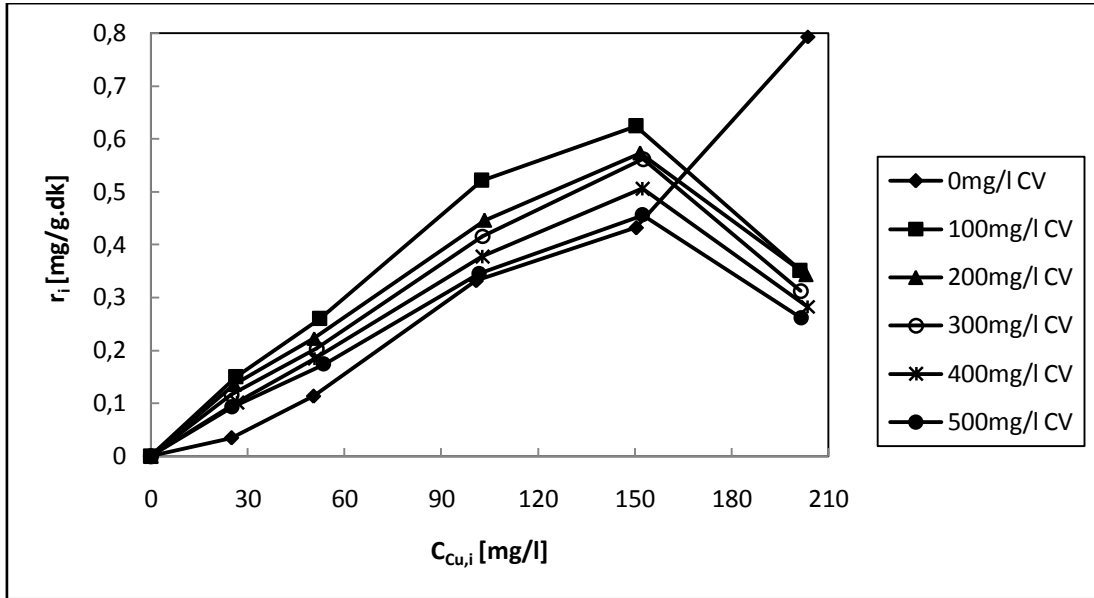
Bakır(II) iyonları ve kristal viyole boyar maddesi içeren ikili karışımların pH 5’de simultane adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, boyar maddenin başlangıç derişimi ise 100-500 mg/l aralığında değiştirilmiştir. Deneyler sıcaklık 25°C’ de, pH 5’ de, 0.8 g sorbent varlığında, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 ml çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.95’da bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır iyonu başlangıç derişimiyle derişimi görülmektedir. Buna göre; başlangıç bakır(II) iyonu derişiminin 25-150 mg/l arasında olduğu durumda, adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde, boyar madde eklenmesiyle bakır(II) adsorpsiyon ilk hızının boyar madde içermeyen ortama göre arttığı görülmüştür. Bakır(II) başlangıç derişiminin 200 mg/l olduğu durumda ise ortamda boyar madde derişiminin artmasıyla adsorpsiyon ilk

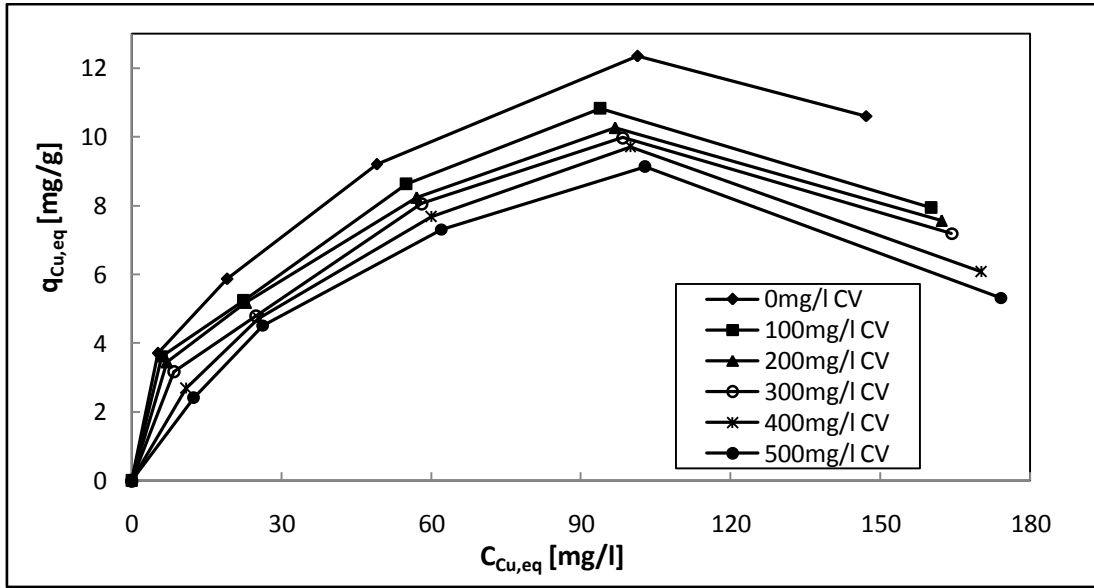
hızı boyar madde içermeyen ortama göre azalmıştır. Bakır(II) iyonlarının adsorpsiyon ilk hızları, boyar madde derişimindeki artış ile azalmaktadır.

Şekil 6.96'da ise bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, birim kitin ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının, kristal viyole boyar maddesinin ortamdaki derişiminin artmasıyla genel olarak azaldığı görülmektedir.

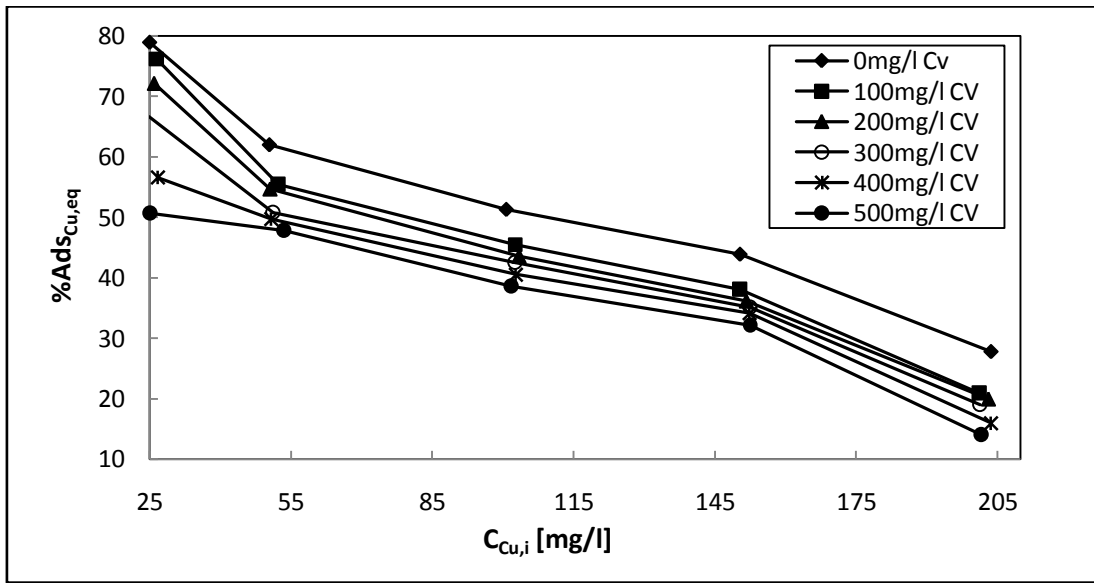
Şekil 6.97 incelendiğinde; adsorpsiyon ortamında kristal viyole derişiminin artmasıyla, bakır(II) adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür.



Şekil 6.95. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



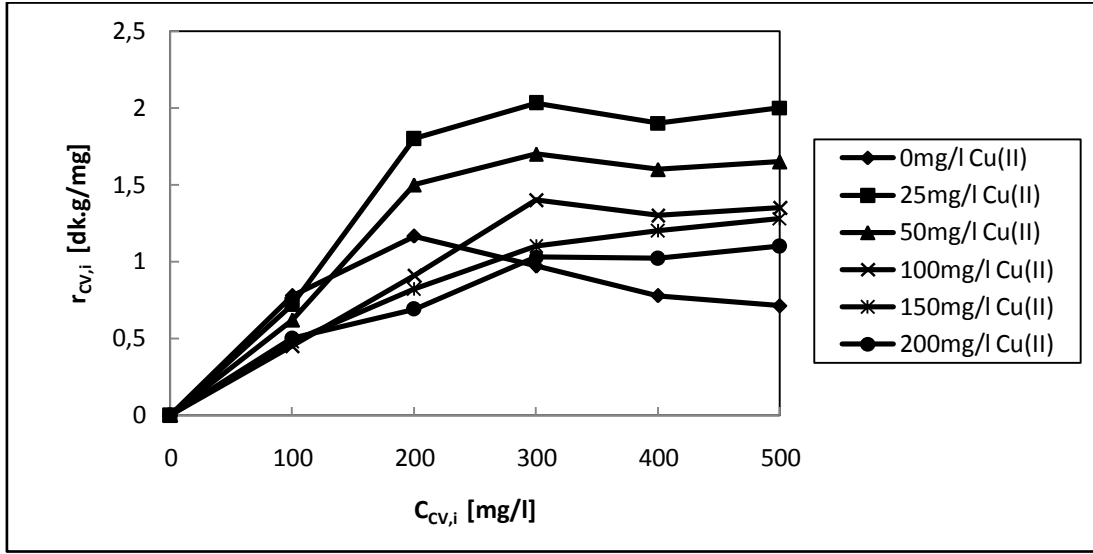
Şekil 6.96. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) iyonunun denge izotermleri (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



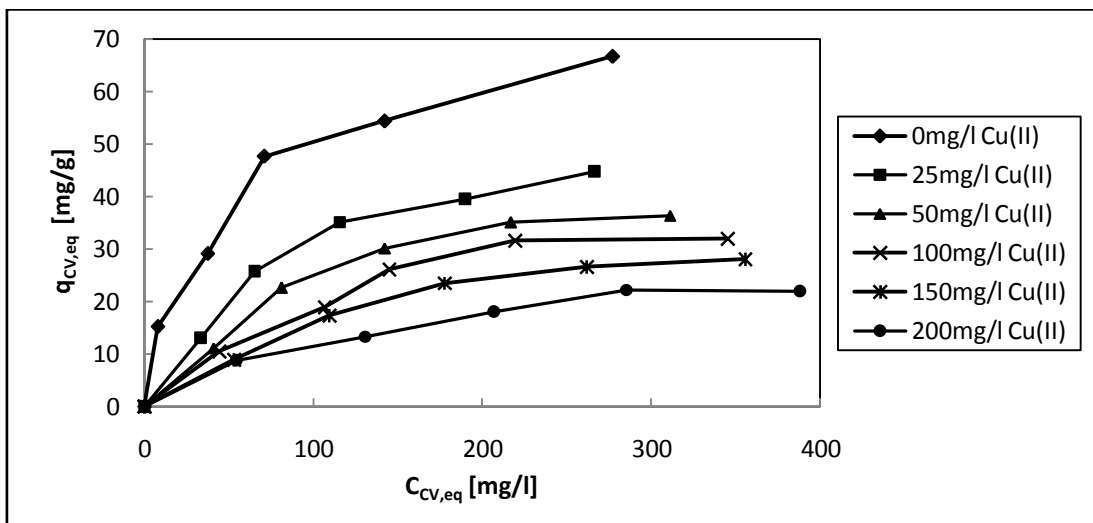
Şekil 6.97. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).

Şekil 6.98 0-200 mg/l aralığında artan derişimlerde bakır(II) iyonları içeren ortamlarda, kristal viyolenin kitine adsorpsiyon ilk hızı, boyar madde derişiminin arttırılması ile bakır(II) içermeyen ortamlara göre artmıştır. Tek başına 100-200 mg/l boyar madde içeren ortamlardaki, adsorpsiyon ilk hızları, 100-200 mg/l bakır(II) içeren ortamlardaki ilk hızlardan daha yüksektir. Ortamdaki toplam

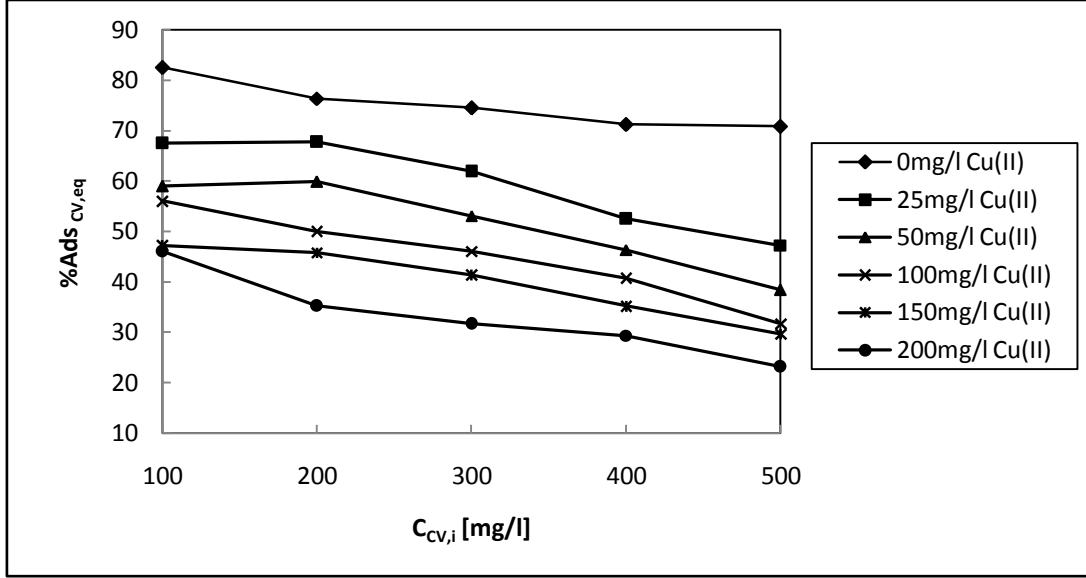
derişimin artması sürücü kuvveti arttırdığından boyar madde ilk hızlarını da arttırmıştır. Ortamdaki bakır(II) konsantrasyonu ve/veya bakır(II) iyonlarının boyar maddeye derişim olarak oranı arttıkça, boyar madde ilk hızları, tek bileşenli ortamlara göre azalmıştır. Şekil 6.99 ve Şekil 6.100'den de görüldüğü gibi, ortamda artan derişimlerde bakır(II) iyonlarının varlığı, kristal viyolenin hem denge giderimini hem de verimliliğini tek bileşenli sistemine göre düzgün bir şekilde azaltmaktadır.



Şekil 6.98. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, kristal viyole adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, kristal viyole başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.99. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, kristal viyole boyar maddesinin denge izotermleri (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.100. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, kristal viyole adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç kristal viyole derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).

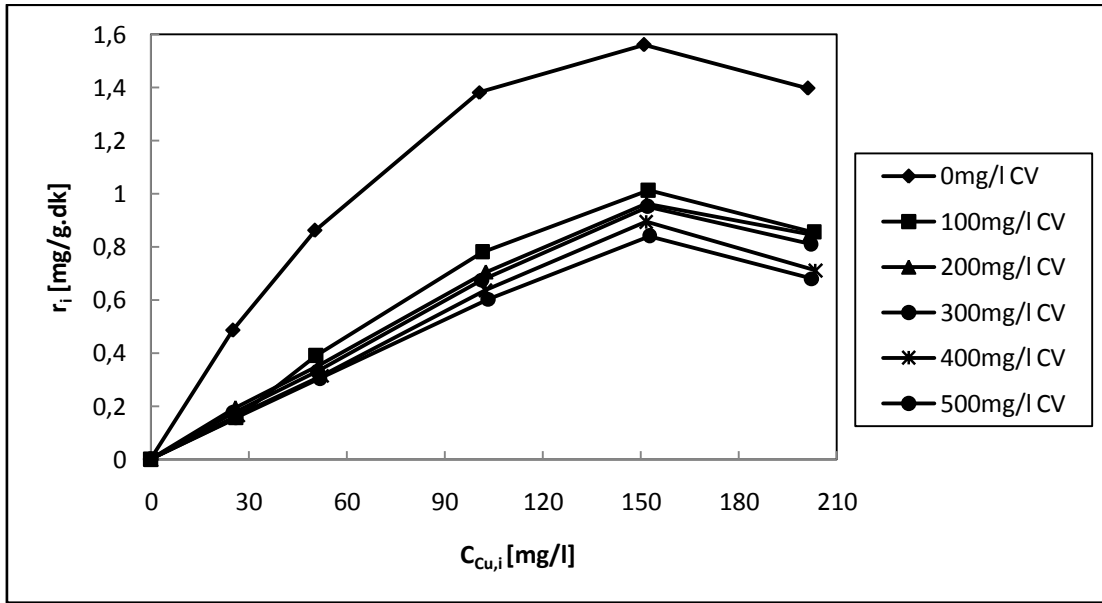
Çizelge 6.51’de bakır(II) ve kristal viyolenin ikli sistemlerden kitine adsorpsiyonunda elde edilen adsorplanan derişimleri, toplam adsorplanan derişimler ve toplam adsorpsiyon verimlilikleri tek bileşenli sistemleri ile karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Toplam adsorplanan konsantrasyonlar, tek başına bakır(II) içeren sistemlerden yüksek, tek başına kristal viyole içeren sistemlerden ise düşüktür. Aynı şey birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan toplam miktarlar için de söylenebilir. Bu anlamda bakır(II) ve kristal viyole boyar maddelerinin bir arada bulunması tek başına bakır(II) içeren duruma göre sinerjistik bir etkiye neden olurken, tek başına kristal viyole içeren duruma göre antagonistik bir etki oluşturmuştur.

Çizelge 6.51. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).

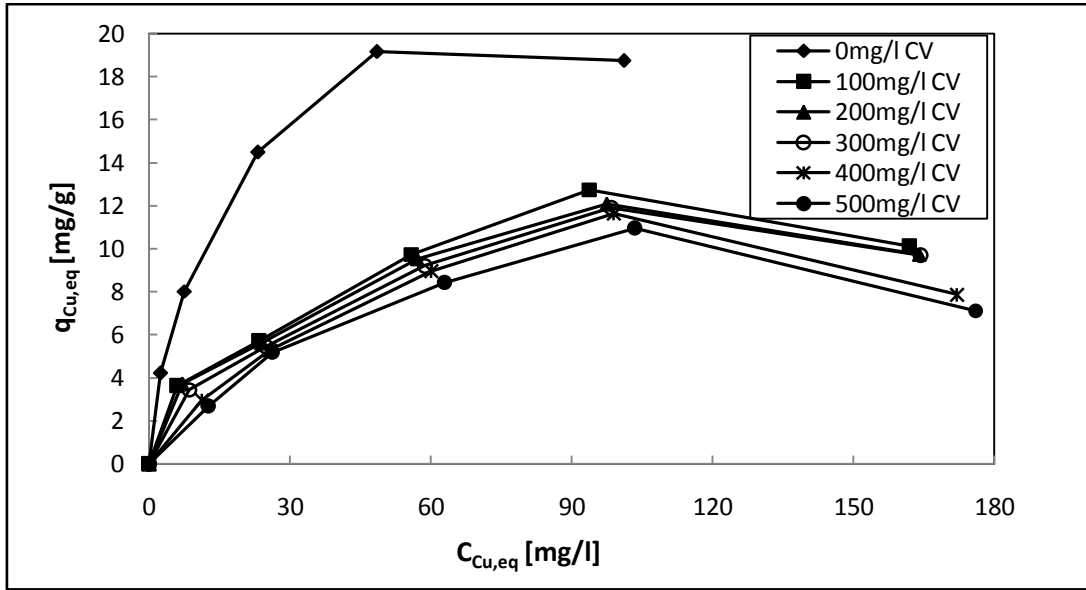
C _{Cu,i} (mg/l)	C _{Cv,i} (mg/l)	C _{ads,Cu} (mg/l)	C _{ads,CV} (mg/l)	C _{ads,top} (mg/l)	q _{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25	0	19.73	0.00	19.73	3.70	78.93
50.5	0	31.31	0.00	31.31	5.87	62.00
100.8	0	51.71	0.00	51.71	9.70	51.30
150.4	0	48.99	0.00	65.91	12.35	43.82
203.7	0	56.57	0.00	56.57	10.61	27.77
0	101.4	0.00	93.59	93.59	17.55	92.30
0	200.8	0.00	163.05	163.05	30.57	81.20
0	302.6	0.00	230.88	230.88	43.29	76.30
0	400.7	0.00	260.05	260.05	48.76	64.90
0	501.3	0.00	223.08	223.08	41.83	44.50
26.5	100.8	20.20	68.00	88.20	16.54	69.28
52.4	101.3	29.02	59.71	88.73	16.64	57.73
102.6	103.4	46.67	57.91	104.59	19.61	50.77
150.4	102.6	57.26	48.44	105.69	19.82	41.78
201.3	100.9	42.09	46.40	88.50	16.59	29.28
25.9	201.5	18.68	136.50	155.17	29.09	68.24
50.6	200.7	27.67	120.06	147.73	27.70	58.79
103.5	204.6	45.03	96.59	141.62	26.55	45.97
151.7	203.2	54.75	92.96	147.71	27.70	41.62
203.1	201.8	40.46	71.01	111.47	20.90	27.53
24.9	301.4	16.59	186.51	203.09	38.08	62.24
51.3	303.2	26.02	160.94	186.96	35.06	52.74
102.7	300.8	43.67	138.46	182.13	34.15	45.14
152.6	303.5	53.56	125.50	179.06	33.57	39.26
201.4	301.9	38.13	95.61	133.74	25.08	26.57
26.7	400.9	15.11	210.39	225.50	42.28	52.74
50.8	401.8	25.27	186.15	211.42	39.64	46.71
102.7	400.6	41.63	183.27	224.91	42.17	44.69
152.4	403.2	51.98	141.89	193.87	36.35	34.89
203.6	402.5	32.51	118.05	150.57	28.23	24.84
25.2	500.6	12.76	236.33	249.09	46.71	47.37
53.6	501.7	25.60	192.75	218.35	40.94	39.32
101.8	503.8	39.25	159.55	198.81	37.28	32.83
152.5	501.5	49.00	148.54	197.54	37.04	30.21
201.7	502.6	28.24	116.45	144.69	27.13	20.54

Bakır(II) ağır metal iyonu ve kristal viyole boyar maddesi içeren ikili karışımların kitosana adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, boyar maddenin başlangıç derişimi ise 100-500 mg/l aralığında değiştirilmiştir.

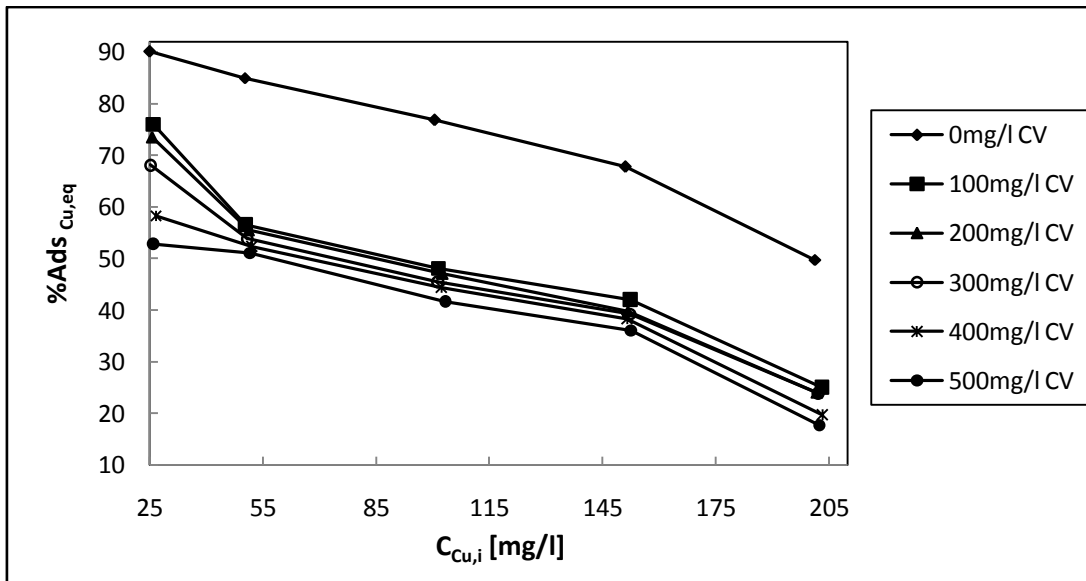
Şekil 6.101, Şekil 6.102 ve Şekil 6.103'de bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonu sonuçları, ilk hız, denge giderimi ve verimi açılardan incelenmiştir. Ortama artan derişimlerde kristal viyole boyar maddesi eklenmesi, bakır(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyon ilk hız, denge giderimi ve verimini tek bileşenli sistemlerine göre önemli ölçüde düşürmüştür. Bakır(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyon ilk hız, denge giderimi ve verimi kristal viyole konsantrasyonunun artması ile düzgün bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 6.101. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}$ =0.8 g, 150 rpm).



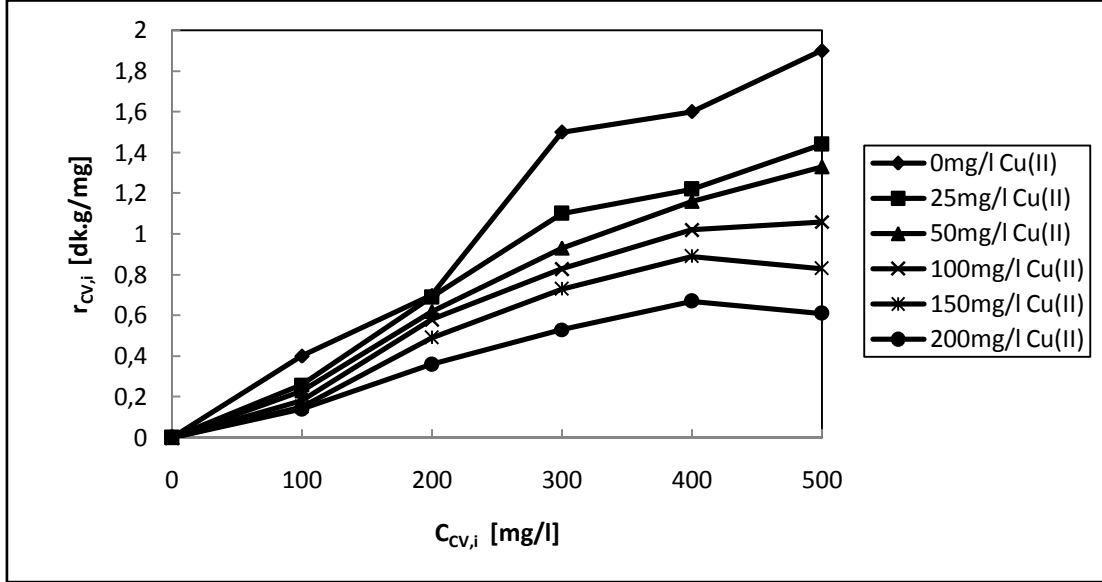
Şekil 6.102. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) iyonu denge izotermi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).



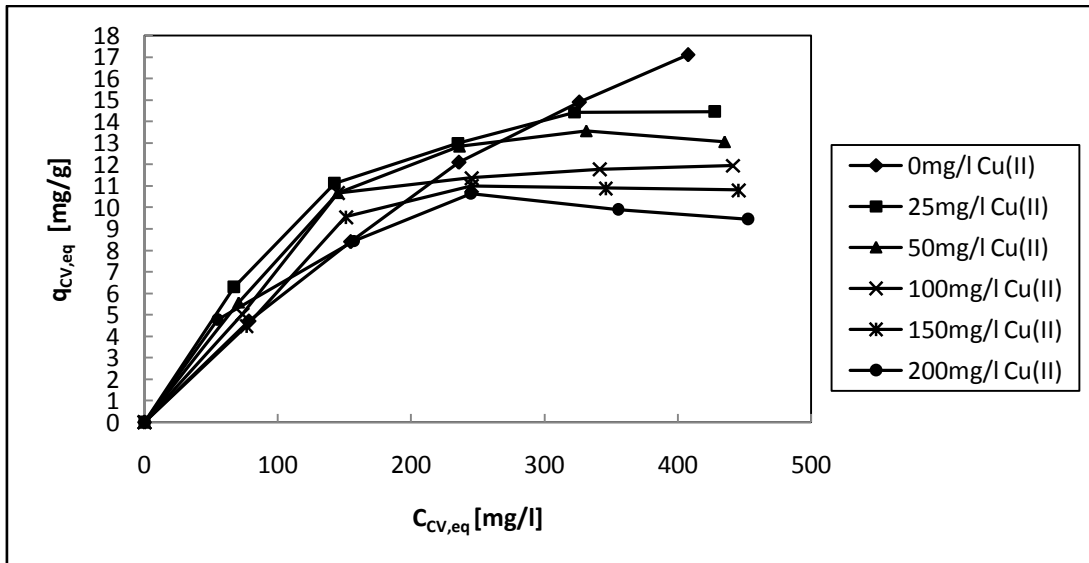
Şekil 6.103. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde kristal viyole varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değışimi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).

Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitosana adsorplanan kristal viyole adsorpsiyon ilk hızlarını tek bileşenli sistemine göre düşürmüştür. Ortamda artan derişimlerde bakır(II) iyonlarının varlığı ile, dengede adsorplanan kristal viyole miktarı ve verimliliği düzenli bir şekilde azalmaktadır. Adsorpsiyon ortamında bakır(II) iyonu varlığı kristal viyolenin düşük

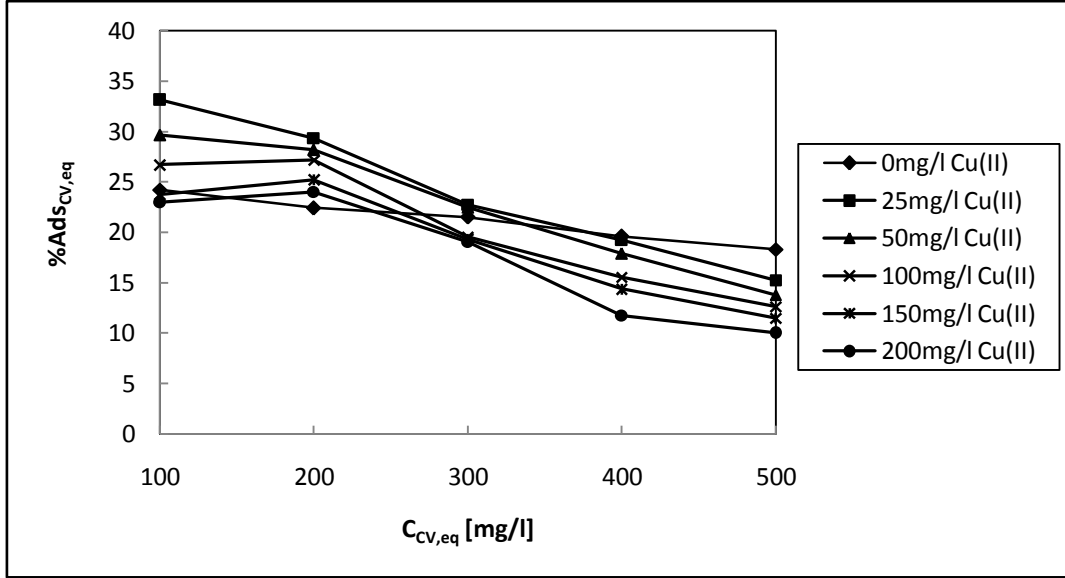
konsantrasyonlarda bulunduğu durumlarda (100, 200 mg/l), kristal viyole denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre artırırken, ortamda kristal viyolenin yüksek konsantrasyonlarda (400, 500 mg/l) bulunduğu durumlarda ise kristal viyole denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre azaltmıştır (Şekil 6.104, Şekil 6.105, Şekil 6.106).



Şekil 6.104. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, kristal viyole adsorpsiyon ilk hızının, kristal viyole başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.105. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, kristal viyole denge izotermleri (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.106. Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, kristal viyole adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç kristal viyole derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.52' de bakır(II) ve kristal viyolenin kitosana simultane adsorpsiyonu için elde edilen toplam adsoplanan derişimler, dengede birim kitosan ağırlığı başına adsorplanan miktarlar ve toplam adsorpsiyon verimlilikleri tek bileşenli sistemleriyle karşılaştırılmaktadır. Bakır(II) ve kristal viyolenin tek başlarına kitosana adsorpsiyon denge ve verimlilik değerleri birbirine çok yakın görölmektedir. İki bir arada bulunduğunda ise, toplam adsorplanan derişimler ve q_{top} değerleri her iki tek bileşenli sisteme göre daha yüksektir. Bu durumda toplam etkinin sinerjistik olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelge 6.52.Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5, T=25°C, m_{sorbent}=0.8 g, 150 rpm).

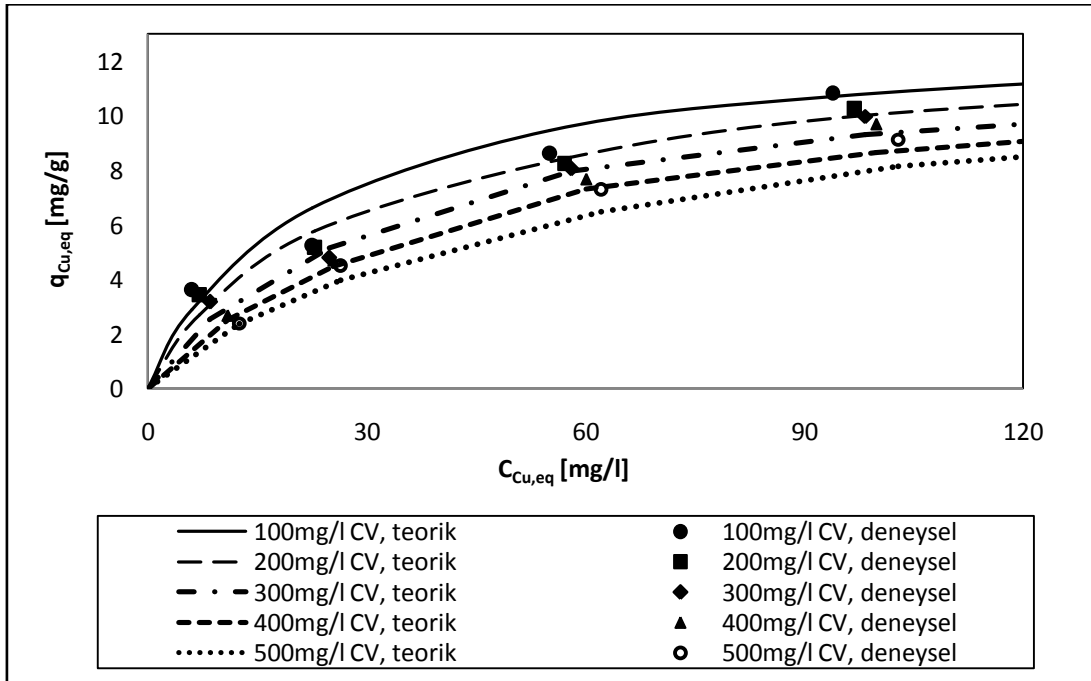
C _{Cu,i} (mg/l)	C _{Cv,i} (mg/l)	C _{ads,Cu} (mg/l)	C _{ads,CV} (mg/l)	C _{ads,top} (mg/l)	q _{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25.06	0	22.60	0.00	22.60	4.24	90.17
50.3	0	42.76	0.00	42.76	8.02	85.00
100.6	0	77.33	0.00	77.33	14.50	76.87
151.1	0	102.48	0.00	102.48	19.21	67.82
201.3	0	100.13	0.00	100.13	18.77	49.74
0	103.8	0.00	25.12	25.12	4.71	24.20
0	199.3	0.00	44.64	44.64	8.37	22.40
0	300.5	0.00	64.61	64.61	12.11	21.50
0	405.7	0.00	79.52	79.52	14.91	19.60
0	499	0.00	91.32	91.32	17.12	18.30
26.1	100.8	19.85	33.36	53.22	9.98	41.94
50.6	103.5	28.58	30.66	59.24	11.11	38.44
101.5	102.6	48.86	27.38	76.25	14.30	37.36
152.4	101.7	64.05	24.15	88.20	16.54	34.71
203.1	100.6	50.78	46.27	97.04	18.20	31.95
25.8	201.5	18.97	59.10	78.07	14.64	34.34
51.3	203.6	28.50	57.31	85.81	16.09	33.66
102.6	202.5	48.35	57.00	105.35	19.75	34.53
151.7	200.8	60.39	50.64	111.03	20.82	31.50
201.8	201.4	48.57	44.89	93.47	17.52	23.18
25.3	300.6	17.24	68.36	85.60	16.05	26.26
50.9	301.2	27.42	67.62	95.04	17.82	26.99
101.4	300.8	46.19	58.75	104.93	19.68	26.09
152.2	303.7	59.74	58.61	118.35	22.19	25.96
202.1	302.1	48.42	57.58	106.00	19.88	21.02
26.7	402.1	15.57	77.36	92.94	17.43	21.67
52.3	401.3	27.36	71.79	99.15	18.59	21.86
102.4	400.8	45.40	62.28	107.69	20.19	21.40
151.6	403.5	58.09	57.98	116.08	21.76	20.91
203.4	401.7	39.93	47.24	87.17	16.34	14.41
26.1	502.3	13.78	76.60	90.38	16.95	17.10
51.7	503.1	26.42	69.33	95.75	17.95	17.26
103.4	500.4	43.08	63.10	106.18	19.91	17.58
152.7	501.7	55.14	57.54	112.68	21.13	17.22
202.4	500.6	35.95	50.06	86.01	16.13	12.23

6.8.1. Bakır(II) iyonu ve Kristal Viyole Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde ikili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

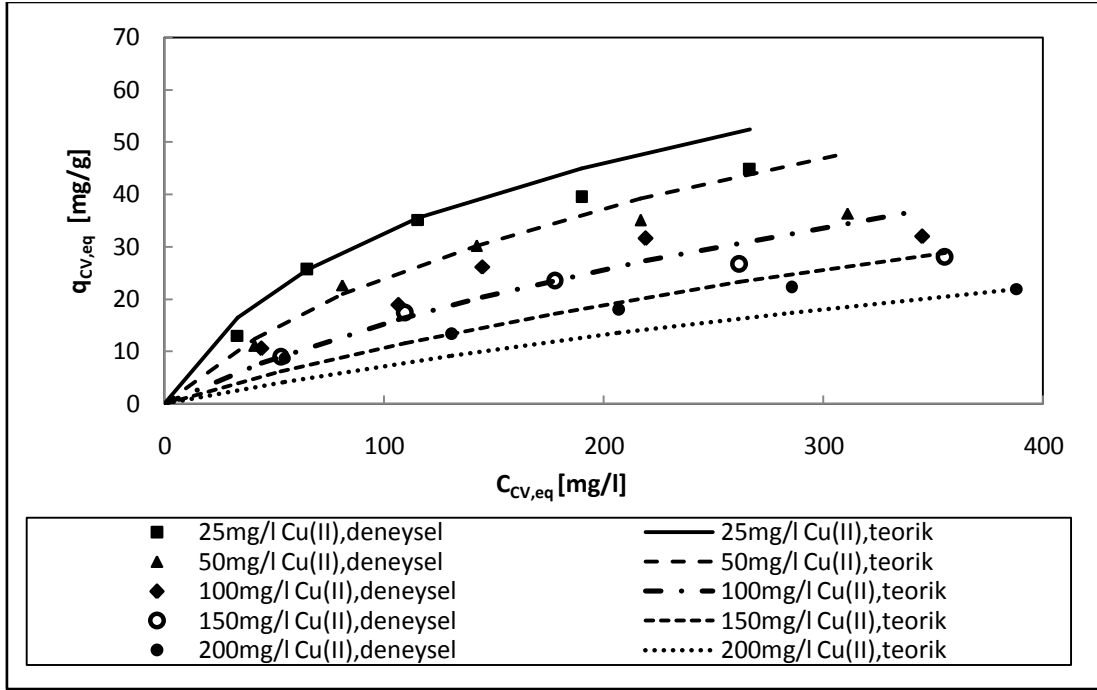
Bakır(II) iyonu ve kristal viyole boyar maddesi içeren ikili karışımların pH 5'de, 25°C'de kitin ve kitosana ikili adsorpsiyonunun çok bileşenli adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve adsorpsiyon denge giderim değerlerinin en iyi çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Çizelge 6.53'de çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeli için hesaplanan izoterm sabitleri verilmiştir. Ayrıca bakır(II) iyonu- kristal viyole sistemi için çizilen Redlich Peterson izotermi Şekil 6.107, Şekil 6.108, Şekil 6.109 ve Şekil 6.110'da verilmiştir.

Çizelge 6.53. Bakır(II)-kristal viyole ikili sistemi için hesaplanan çok bileşenli Redlich Peterson İzoterm parametreleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

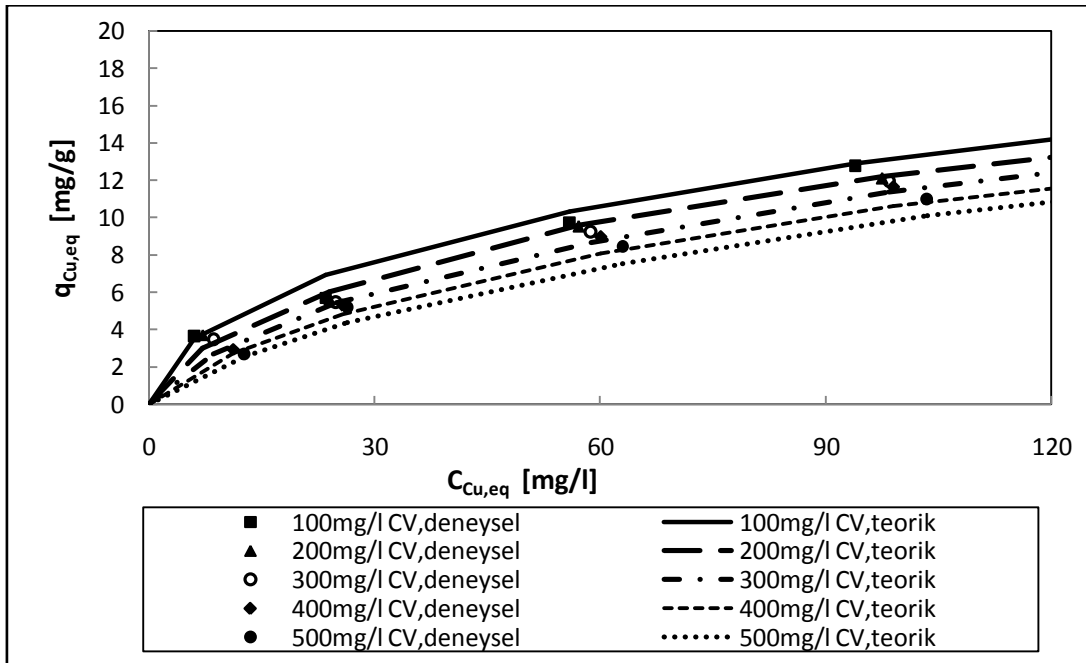
Sorbent	Bakır(II)			Kristal Viyole		
	a_{R1} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R1} (l.g^{-1})	β_1	a_{R2} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R2} (l.g^{-1})	β_2
Kitin	0.085	1.201	0.899	0.0549	1.318	0.812
Kitosan	5.700	15.586	0.639	0.128	3.866	0.871



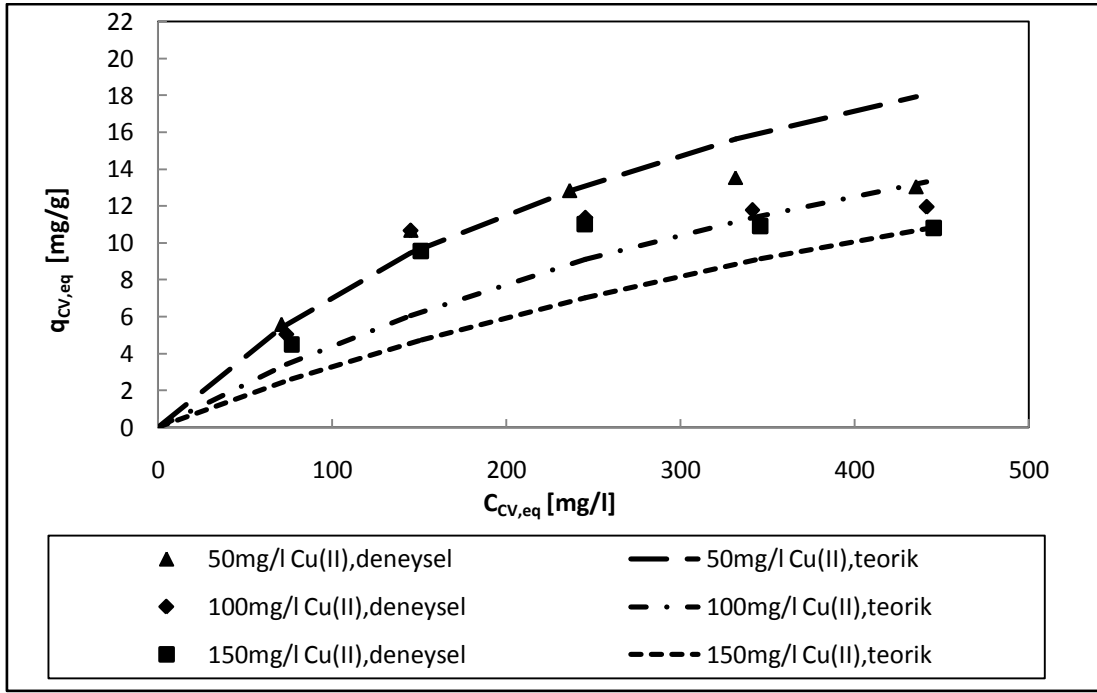
Şekil 6.107. Bakır(II)-kristal viyole ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda bakır(II) iyonu için Redlich Peterson İzotermi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.108. Bakır(II)-kristal viyole ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda kristal viyole boyar maddesi için Redlich Peterson İzotermi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.109. Bakır(II)-kristal viyole ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda bakır(II) iyonu için Redlich Peterson İzotermi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.110. Bakır(II)-kristal viyole ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda kristal viyole boyar maddesi için Redlich Peterson İzotermi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

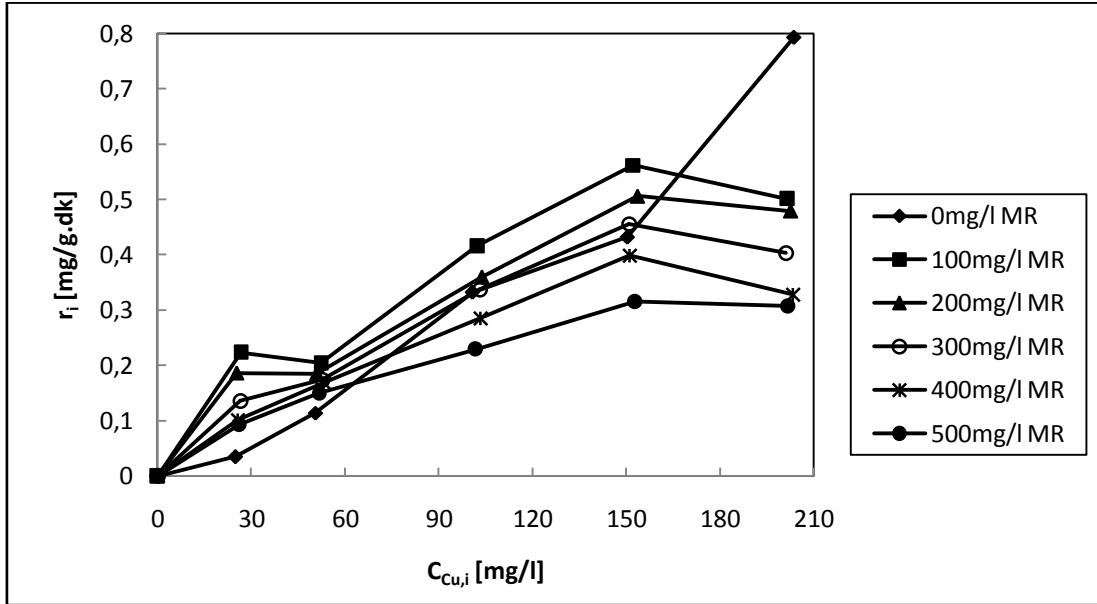
6.9. Bakır(II) iyonu ve Metil Kırmızısı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Bakır(II) iyonları ve metil kırmızısı boyar maddesi içeren ikili karışımların simultane adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla, bakır(II) iyonlarının başlangıç derişimleri 25-200 mg/l aralığında değiştirilirken, boyar maddenin başlangıç derişimi ise 100-500 mg/l aralığında değiştirilmiştir.

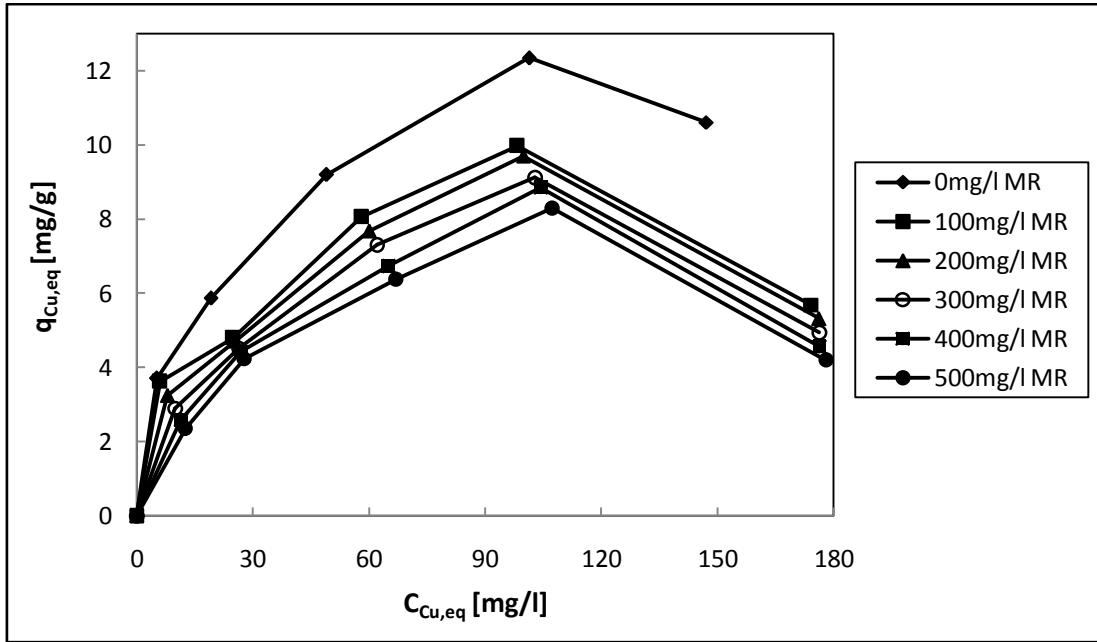
Şekil 6.111'de bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle derişimi verilmiştir. Buna göre; bakır(II) iyonu derişiminin 25-50 mg/l olduğu durumda adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde boyar madde eklenmesiyle bakır(II) adsorpsiyon ilk hızı, metil kırmızısı içermeyen ortama göre artmıştır. Ayrıca başlangıç bakır(II) derişiminin 200 mg/l olduğu durumda ise ortamdaki metil kırmızısı derişiminin artmasıyla bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının metil kırmızısı içermeyen ortama göre azaldığı görülmektedir. Şekil 6.112'de bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, kitinin denge bakır(II) adsorpsiyon kapasitesinin ortamdaki metil

kırmızısı boyar maddesi derişiminin artmasıyla boyar madde içermeyen ortama göre düzenli olarak azaldığı görülmektedir.

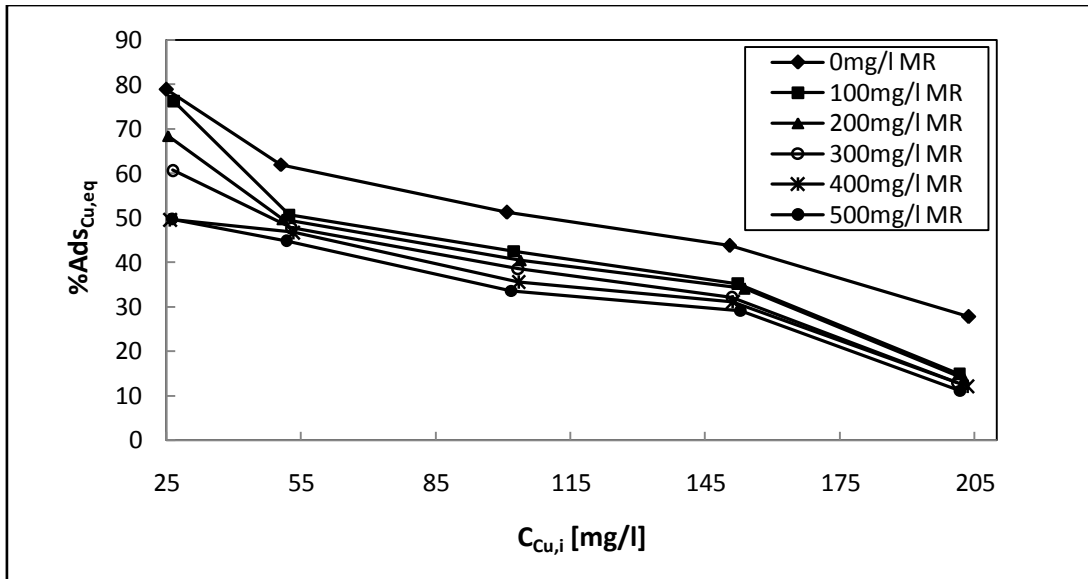
Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, adsorplanan metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızlarını tek bileşenli sistemlerine göre genel olarak azaltmıştır (Şekil 6.114). Ortamda artan derişimlerde bakır(II) iyonlarının varlığı, metil kırmızısının birim kitin ağırlığı başına adsorplanan miktarını, tek bileşenli sistemlerine göre düzenli olarak arttırmıştır (Şekil 6.115). Burada net bir sinerjistik etkiden söz edilebilir. Benzeri şekilde metil kırmızısı adsorpsiyon verimlilikleri de artan bakır(II) iyonu konsantrasyonu ile düzenli bir şekilde artmaktadır (Şekil 6.116).



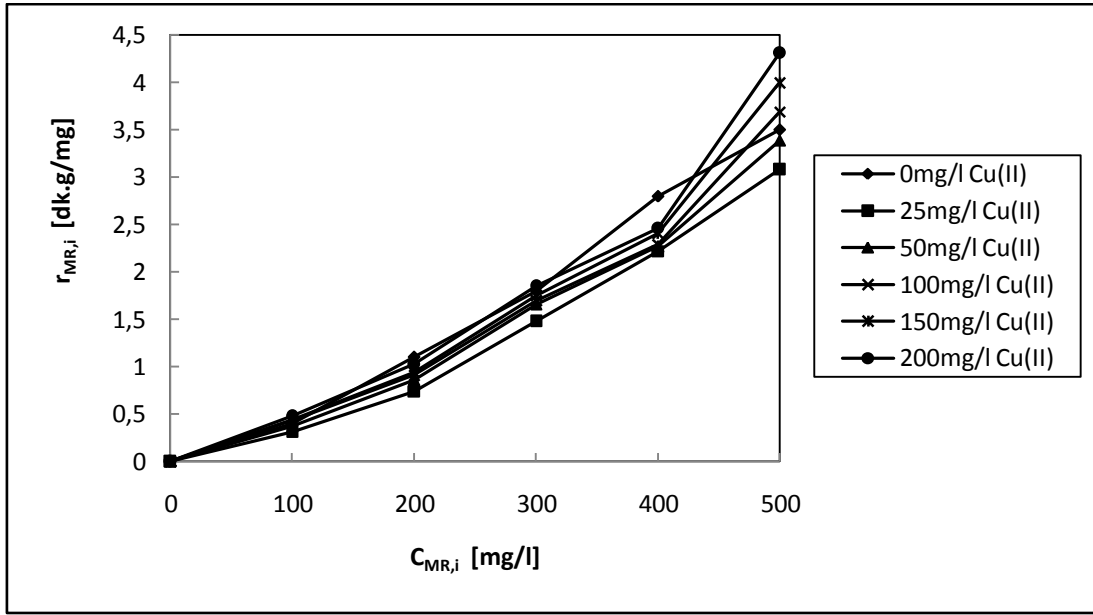
Şekil 6.111. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, bakır iyonu adsorpsiyon ilk hızının, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır iyonu başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).



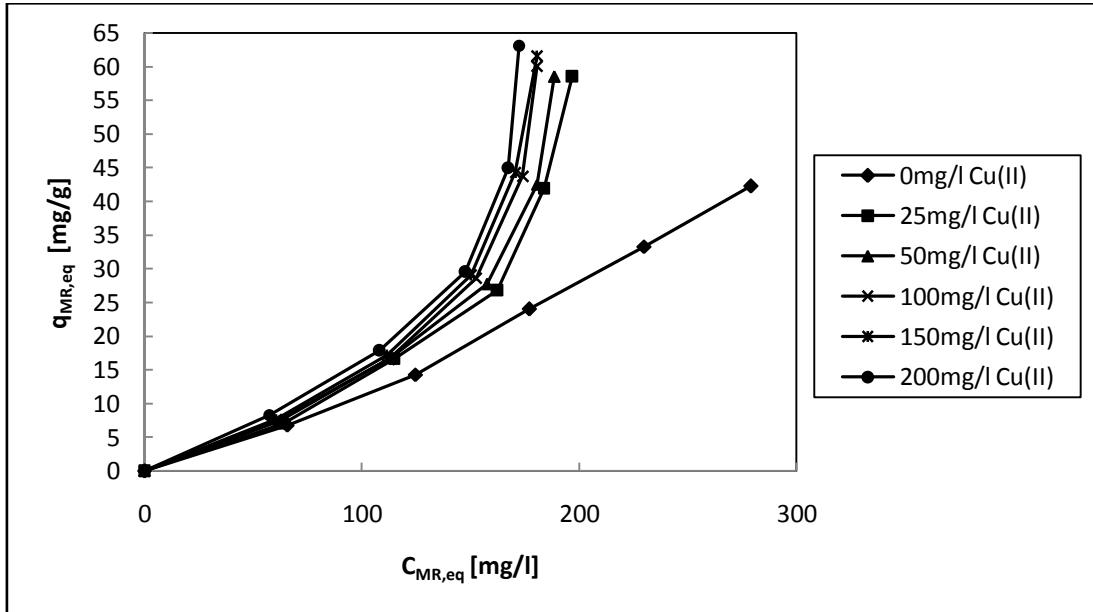
Şekil 6.112. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır(II) iyonunun denge izotermleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent} = 0.8$ g, 150 rpm).



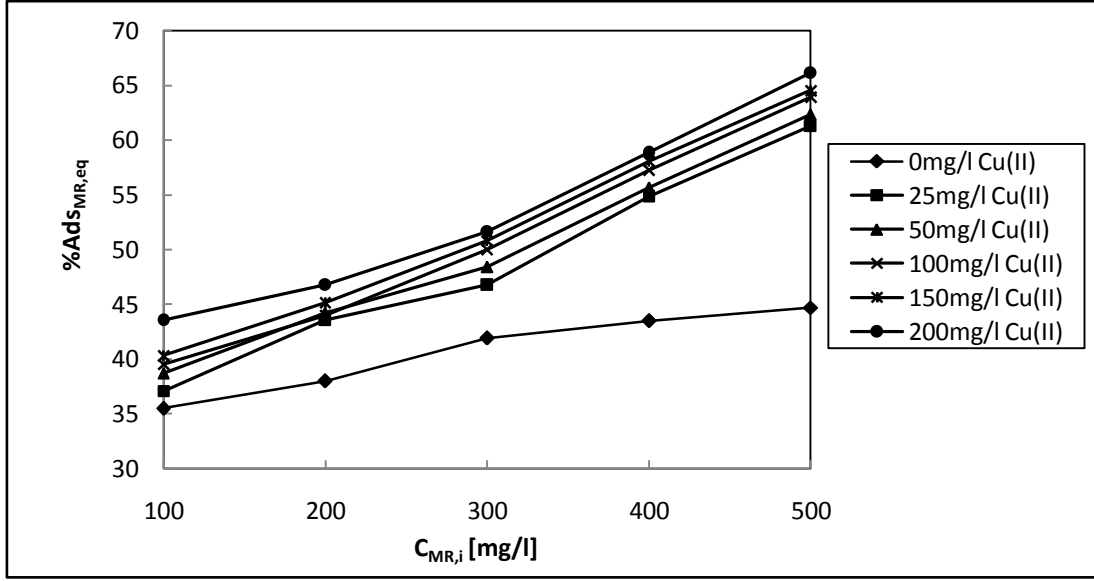
Şekil 6.113. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m = 0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.114. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızının, metil kırmızısı başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.115. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kine adsorpsiyonunun denge izotermleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



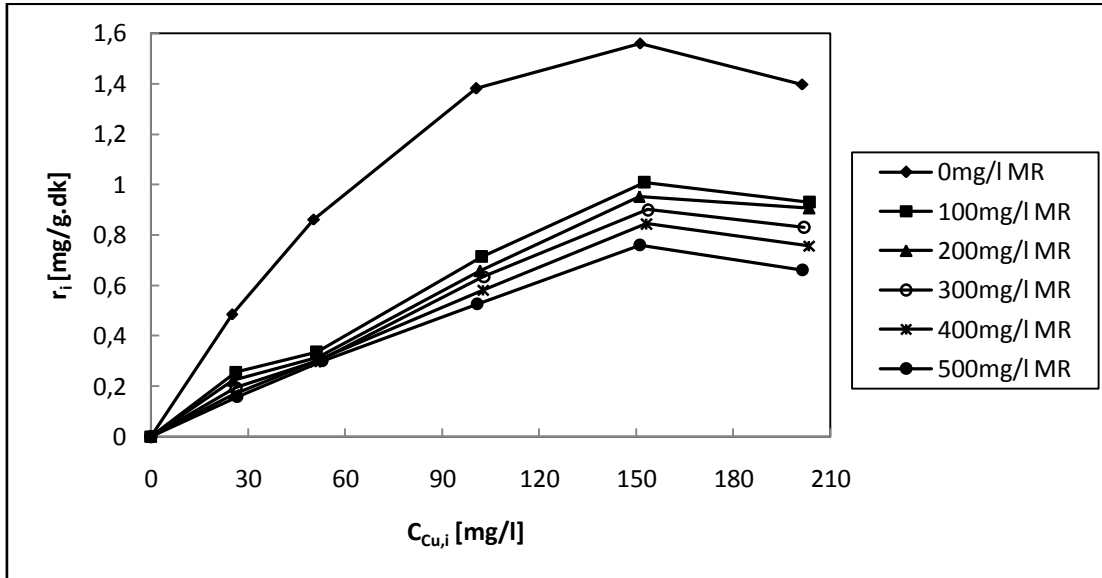
Şekil 6.116. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, metil kırmızısı adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç metil kırmızısı derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.54' den de görüldüğü gibi toplam adsorplanan madde miktarı ortamda tek başına bakır(II) ve metil kırmızısı bulunduğu duruma göre yüksektir. Birim kitin ağırlığı başına toplam adsorplanan madde miktarı da her iki bileşenin tekli sistemlerine göre daha yüksektir ve bileşenlerin artan derişimleriyle de artmaktadır. Bu da net bir sinerjistik etkiye işaret eder.

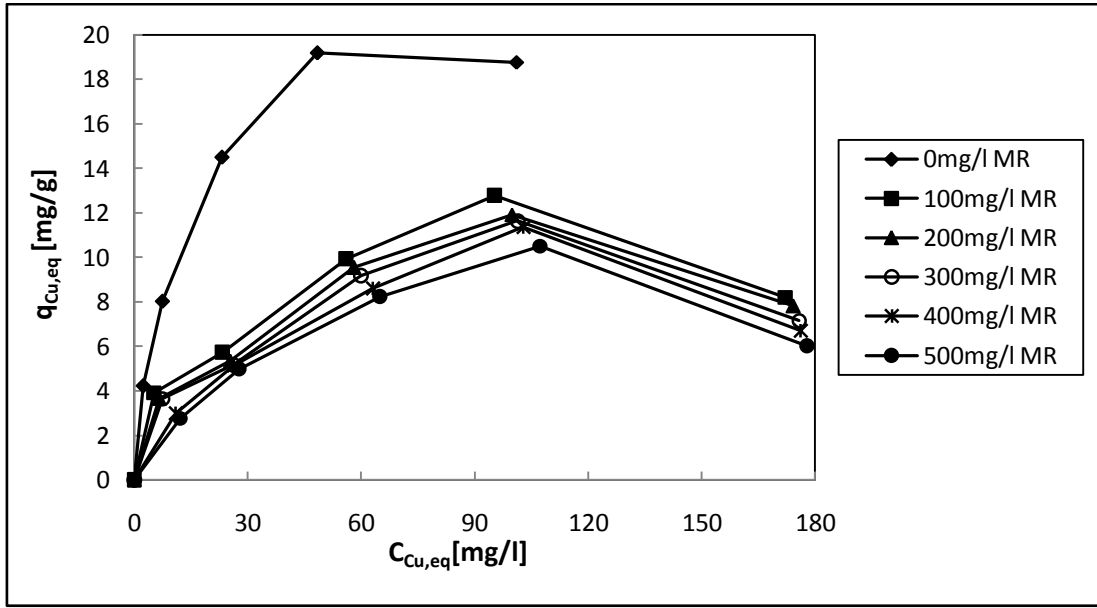
Çizelge 6.54. Bakır(II) iyonu-metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).

C _{Cu,i} (mg/l)	C _{MR,i} (mg/l)	C _{ads,Cu} (mg/l)	C _{ads,MR} (mg/l)	C _{ads,top} (mg/l)	q _{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25	0	19.73	0.00	19.73	3.70	78.93
50.5	0	31.31	0.00	31.31	5.87	62.00
100.8	0	51.71	0.00	51.71	9.70	51.30
150.4	0	65.91	0.00	65.91	12.35	43.82
203.7	0	56.57	0.00	56.57	10.61	27.77
0	102.8	0.00	36.12	36.12	6.80	35.50
0	201.5	0.00	76.37	76.37	14.30	38.00
0	301.6	0.00	128.07	128.07	24.00	41.90
0	400.7	0.00	177.34	177.34	33.30	43.50
0	502.4	0.00	225.78	225.78	42.30	44.70
26.7	101.6	20.33	37.69	58.03	10.88	45.23
52.3	102.4	26.53	39.64	66.17	12.41	42.77
102.4	100.9	43.54	39.88	83.42	15.64	41.03
152.3	103.1	53.46	41.57	95.03	17.82	37.21
201.6	100.8	29.92	43.90	73.82	13.84	24.41
25.3	203.5	17.32	88.62	105.94	19.86	46.30
50.9	201.6	25.33	89.09	114.41	21.45	45.31
103.8	202.1	42.08	88.92	131.00	24.56	42.83
153.7	203.4	52.43	91.86	144.28	27.05	40.40
202.6	201.5	28.08	94.24	122.32	22.94	30.27
26.4	300.6	16.03	140.59	156.62	29.37	47.90
52.8	301.5	25.22	145.90	171.11	32.08	48.30
103.2	303.1	39.79	151.55	191.34	35.88	47.09
150.9	302.7	48.48	153.80	202.29	37.93	44.60
201.1	300.5	26.16	155.09	181.25	33.98	36.13
25.7	403.6	12.76	221.33	234.09	43.89	54.53
53.2	402.4	24.88	223.94	248.82	46.65	54.61
103.4	401.5	36.80	229.90	266.70	50.01	52.82
151.1	401.8	47.05	233.29	280.34	52.56	50.70
203.4	402.3	24.69	236.83	261.53	49.04	43.18
26.2	502.4	13.01	307.92	320.93	60.17	60.71
51.7	502.9	23.16	313.31	336.46	63.09	60.67
101.8	501.6	34.23	320.67	354.90	66.54	58.82
152.9	503.2	44.59	324.66	369.25	69.23	56.28
201.8	500.7	22.50	331.11	353.61	66.30	50.34

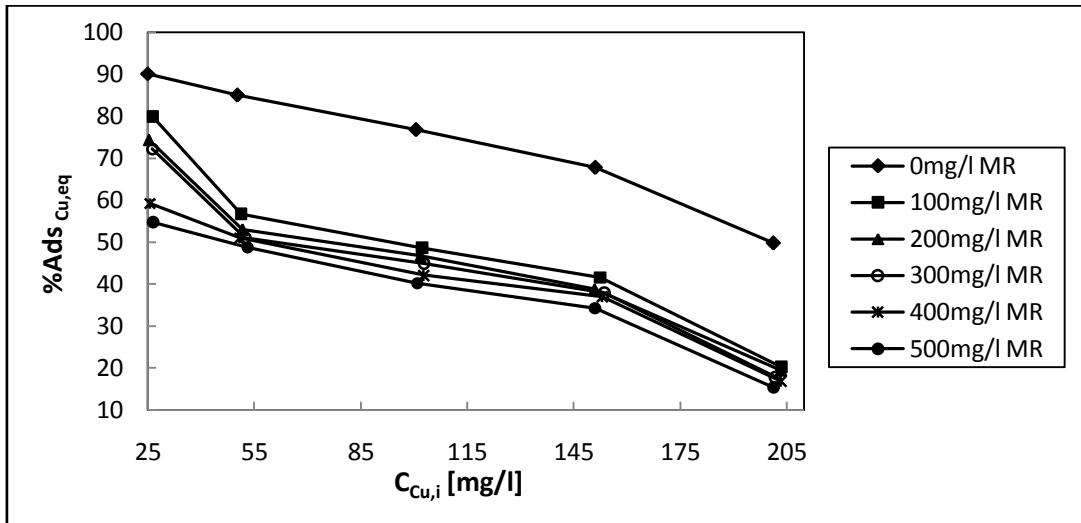
Şekil 6.117’de bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle değişimi görölmektedir. Buna göre; adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde boyar madde eklenmesiyle bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızı metil kırmızısı içermeyen ortama göre azalmıştır. Şekil 6.118’e göre bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi metil kırmızısı boyar maddesinin ortamdaki derişiminin artmasıyla boyar madde içermeyen ortama göre azalmaktadır. Aynı şekilde adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde metil kırmızısı eklenmesi bakır(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunda boyar madde içermeyen ortama göre adsorpsiyon verimini azaltmıştır (Şekil 6.119).



Şekil 6.117. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızının, bakır(II) iyonu başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8g, 150 rpm).



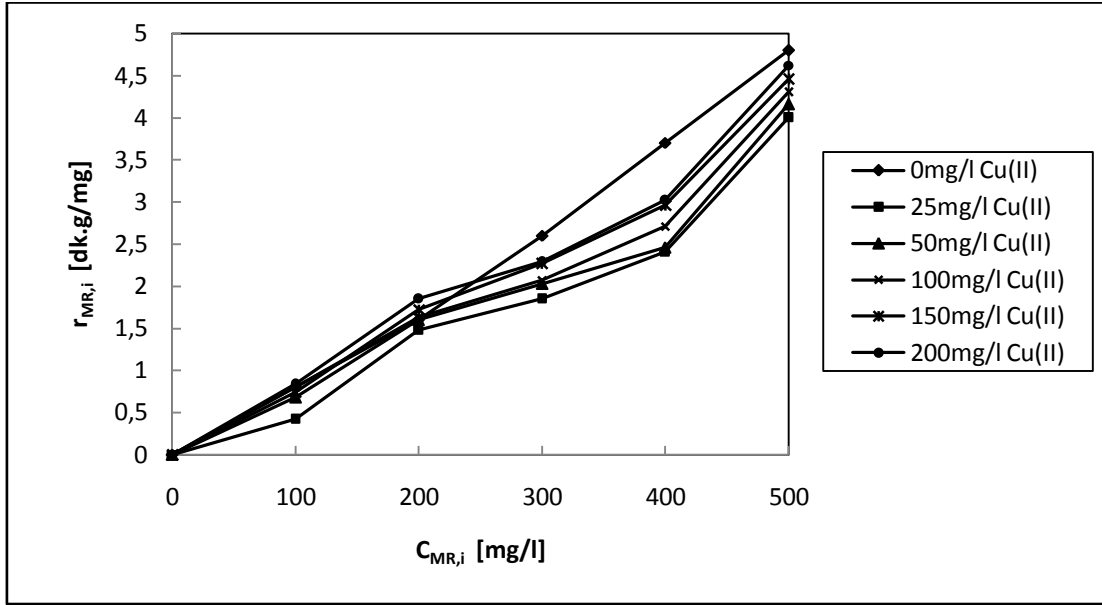
Şekil 6.118. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır(II) iyonunu adsorpsiyonunun denge izotermi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m=0.8$ g, 150 rpm).



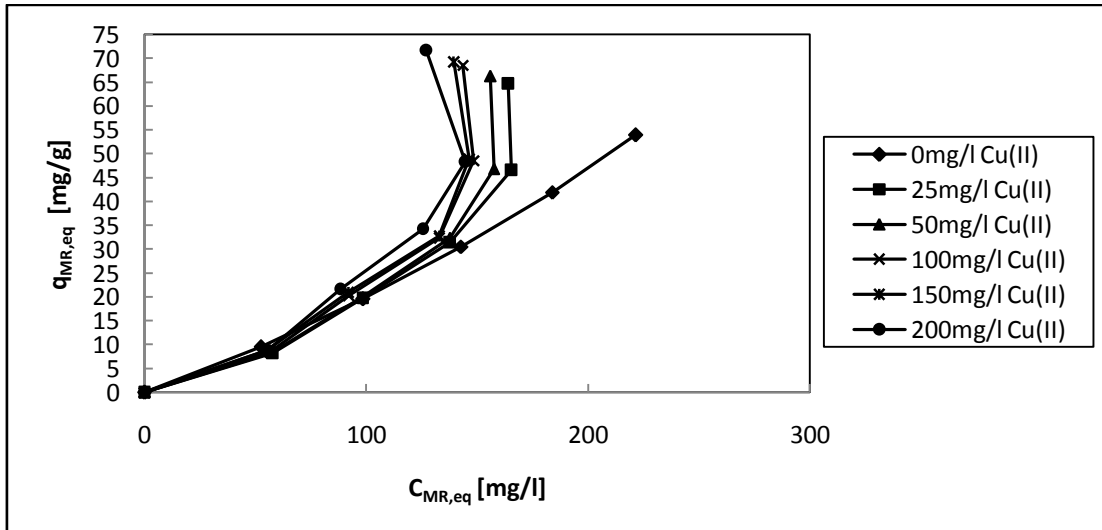
Şekil 6.119. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde metil kırmızısı varlığında, bakır(II) adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç bakır(II) derişimiyle değışimi ($pH=5$, $T=25^{\circ}C$, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).

Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitosana adsorplanan metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızlarını, ortamda yüksek derişimlerde boyar madde varlığında artırırken, düşük derişimlerdeki boyar madde varlığında ise boyar madde içermeyen ortama göre azaltıcı etki göstermiştir (Şekil 6.120).

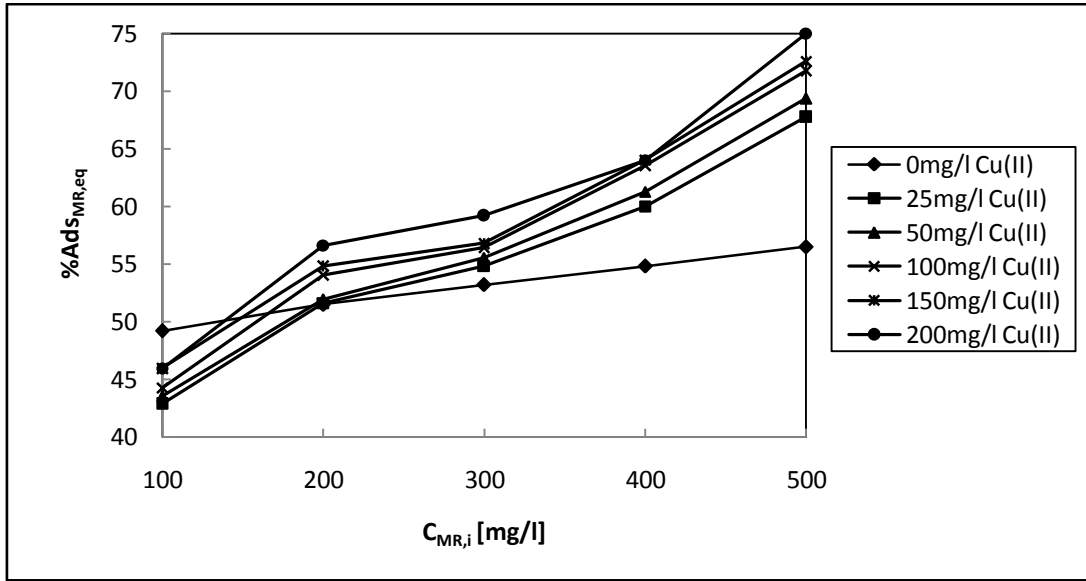
Ayrıca ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitin adsorbentinde olduğu gibi adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre yükseltmiştir (Şekil 6.121, Şekil 6.122). Bu durumda da bakır(II) ve metil kırmızısının bir arada bulunmasının kitosana adsorpsiyonu üzerinde sinerjistik bir etki oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 6.120. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızının, metil kırmızısı başlangıç derişimiyle değişimi (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}$ =0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.121. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) iyonu varlığında, metil kırmızısı adsorpsiyonunun denge izotermi (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}$ =0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.122. Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, artan derişimlerde bakır(II) varlığında, metil kırmızısı adsorpsiyon verimliliğinin başlangıç metil kırmızısı derişimiyle değışimi (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).

Çizelge 6.55' den de görüldüğü gibi bakır(II) iyonu-metil kırmızısı ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda hem toplam adsorplanan madde konsantrasyonu hem de birim kitosan ağırlığı başına adsorplanan toplam madde miktarı her iki bileşenin tekli sistemlerinden daha yüksektir. Bu durumda da toplam etkinin sinerjistik olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.55. Bakır(II) iyonu-metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar (pH=5, T=25°C, m_{sorbent} =0.8 g, 150 rpm).

C _{Cu,i} (mg/l)	C _{MR,i} (mg/l)	C _{ads,Cu} (mg/l)	C _{ads,MR} (mg/l)	C _{ads,top} (mg/l)	q _{top} (mg/g)	%Ads _{top}
25.06	0	22.60	0.00	22.60	4.24	90.17
50.3	0	42.76	0.00	42.76	8.02	85.00
100.6	0	77.33	0.00	77.33	14.50	76.87
151.1	0	102.48	0.00	102.48	19.21	67.82
201.3	0	100.13	0.00	100.13	18.77	49.74
0	100.16	0.00	50.90	50.90	9.54	50.82
0	203.05	0.00	104.53	104.53	19.60	51.48
0	300.49	0.00	162.56	162.56	30.48	54.10
0	400.65	0.00	223.31	223.31	41.87	55.74
0	500.82	0.00	287.35	287.35	53.88	57.38
26.4	100.3	21.07	42.99	64.06	12.01	50.56
51.3	101.5	29.06	44.20	73.26	13.74	47.95
102.4	103.4	49.68	45.86	95.54	17.91	46.42
152.6	102.3	63.54	47.03	110.57	20.73	43.38
203.7	100.8	41.15	46.32	87.47	16.40	28.72
25.3	200.6	18.82	103.53	122.35	22.94	54.16
51.7	203.8	27.38	105.85	133.23	24.98	52.14
101.8	201.6	47.52	108.96	156.49	29.34	51.58
150.9	200.7	58.69	110.06	168.75	31.64	47.99
203.5	201.5	39.44	114.05	153.49	28.78	37.90
26.3	300.5	18.99	164.79	183.79	34.46	56.24
52.4	300.9	26.78	167.00	193.78	36.33	54.85
102.8	302.5	46.21	170.76	216.97	40.68	53.53
153.6	301.4	58.32	171.20	229.52	43.03	50.44
201.8	300.9	35.98	178.13	214.11	40.15	42.59
25.6	400.8	15.17	240.48	255.65	47.93	59.96
50.9	401.6	25.96	246.14	272.10	51.02	60.13
102.7	403.5	43.24	256.42	299.66	56.19	59.20
153.1	402.8	56.72	257.91	314.64	58.99	56.60
203.4	401.6	34.31	257.02	291.34	54.63	48.15
26.7	501.6	14.59	339.78	354.37	66.44	67.08
53.1	502.8	25.91	348.69	374.60	70.24	67.39
100.9	501.3	40.62	359.78	400.41	75.08	66.49
151.2	503.7	51.86	365.59	417.45	78.27	63.74
201.5	500.4	30.71	375.30	406.01	76.13	57.84

6.9.1. Bakır(II) iyonu ve Metil Kırmızısı Boyar Maddesi İçeren Çözeltilerde İkili Sistem Adsorpsiyonunun Çok Bileşenli Adsorpsiyon Modellerine Uyumunun İncelenmesi

Bakır(II) iyonu ve metil kırmızısı boyar maddesi içeren ikili karışımların pH 5'de, 25°C'de kitin ve kitosana ikili adsorpsiyonunun çok bileşenli adsorpsiyon modellerine uyumu incelenmiş ve adsorpsiyon denge giderim değerlerinin en fazla çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeline uyum sağladığı görülmüştür. Çizelge 6.56'da çok bileşenli Redlich-Peterson izoterm modeli için hesaplanan izoterm sabitleri verilmiştir.

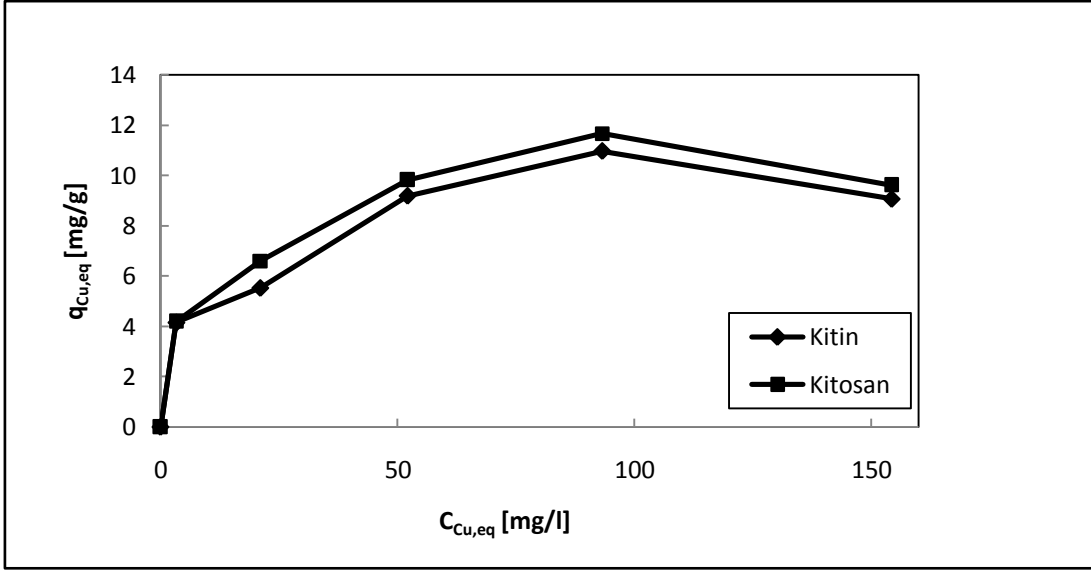
Çizelge 6.56. Bakır(II)-metil kırmızısı ikili sistemi için hesaplanan çok bileşenli Redlich Peterson İzoterm parametreleri (pH=5, T=25°C, m=0.8 g, 150 rpm).

Sorbent	Bakır(II)			Metil Kırmızısı		
	a_{R1} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R1} (l.g^{-1})	β_1	a_{R2} ($\text{mg}^{\beta+1}/\text{g.l}^{\beta}$)	K_{R2} (l.g^{-1})	β_2
Kitin	0.044	0.510	0.981	1.027	0.565	0
Kitosan	16.27	0.921	0.05	2.797	4.613	0

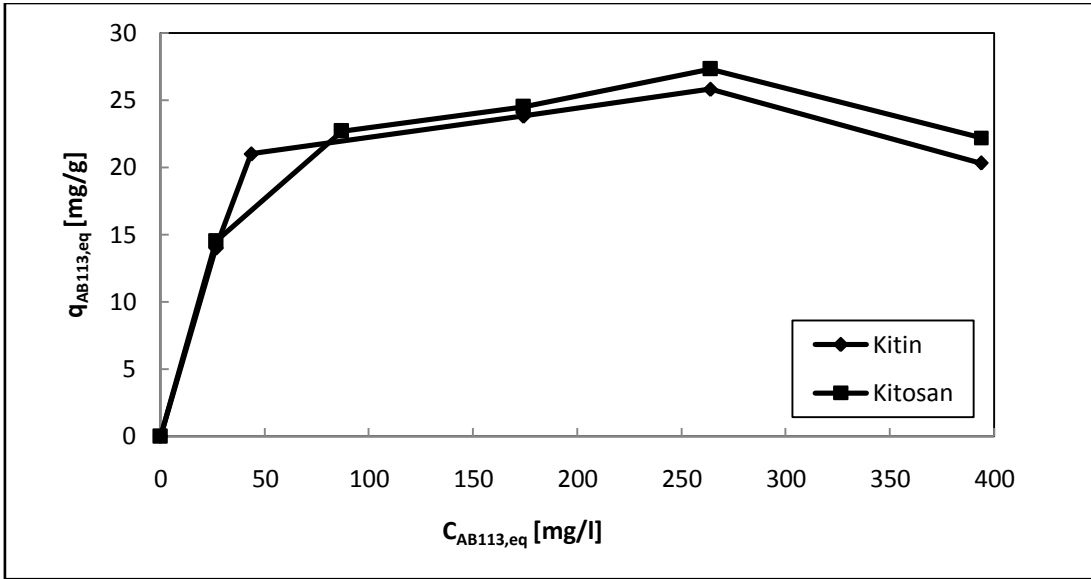
6.10. İkili Sistemlerin Karşılaştırılması

Bakır(II) iyonu- boyar madde adsorpsiyonlarındaki adsorbent verimliliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için 100 mg/l bakır(II) iyonu-100 mg/l boyar madde ve 200 mg/l bakır(II) iyonu-200 mg/l boyar madde içeren ikili sistemlerin adsorbent verimlilikleri grafiğe aktarılarak karşılaştırılmıştır.

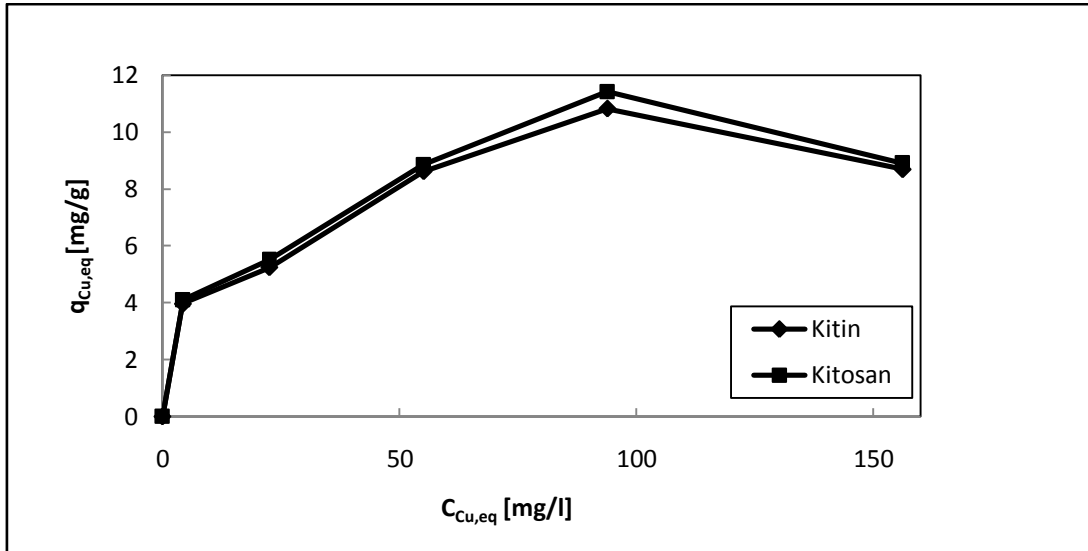
100 ve 200 mg/l eş derişimli bakır(II) iyonu-asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminde kitosanın hem bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi hem de asit mavisi 113 boyar maddesi adsorpsiyon kapasitesi kitininkilerden büyüktür (Şekil 6.123, Şekil 6.124, Şekil 6.125, Şekil 6.126).



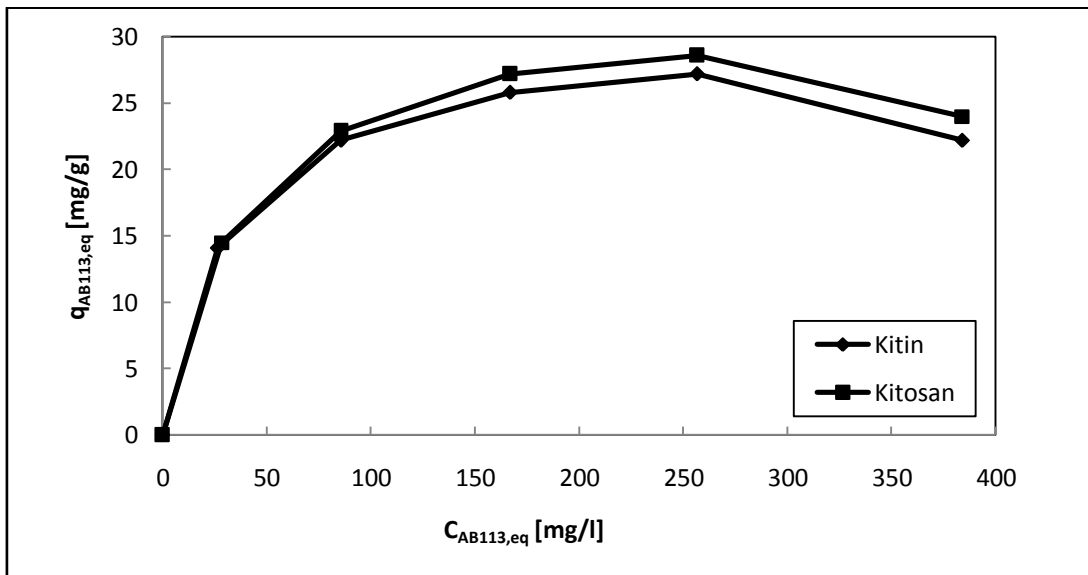
Şekil 6.123. 100mg/l bakır(II)-100mg/l asit mavisi113 ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}$ =0.8 g, 150 rpm).



Şekil 6.124. 100mg/l bakır(II)-100mg/l asit mavisi113 ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}$ =0.8 g, 150 rpm).

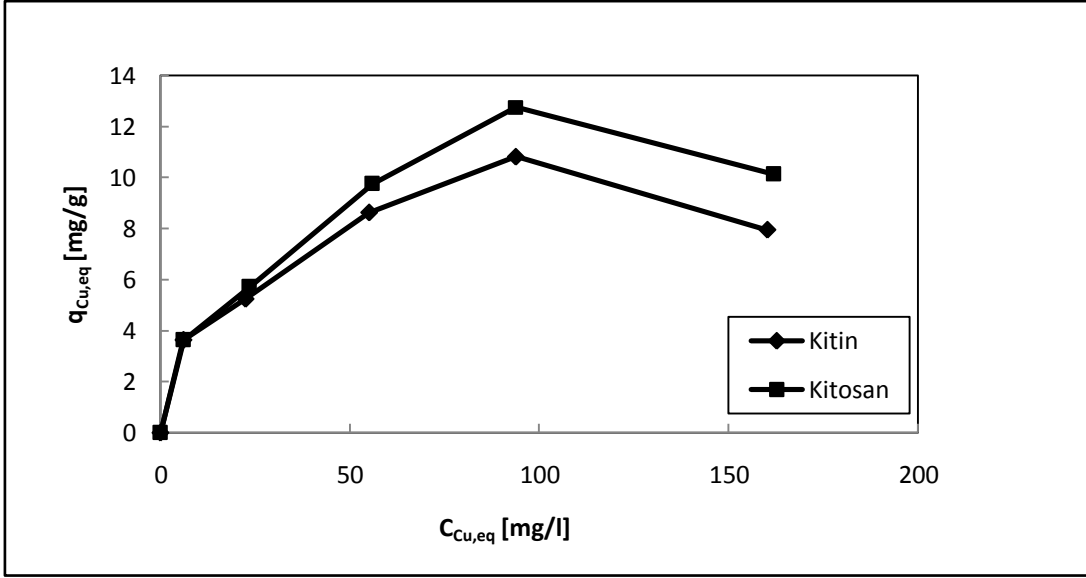


Şekil 6.125. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l asit mavisi113 ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

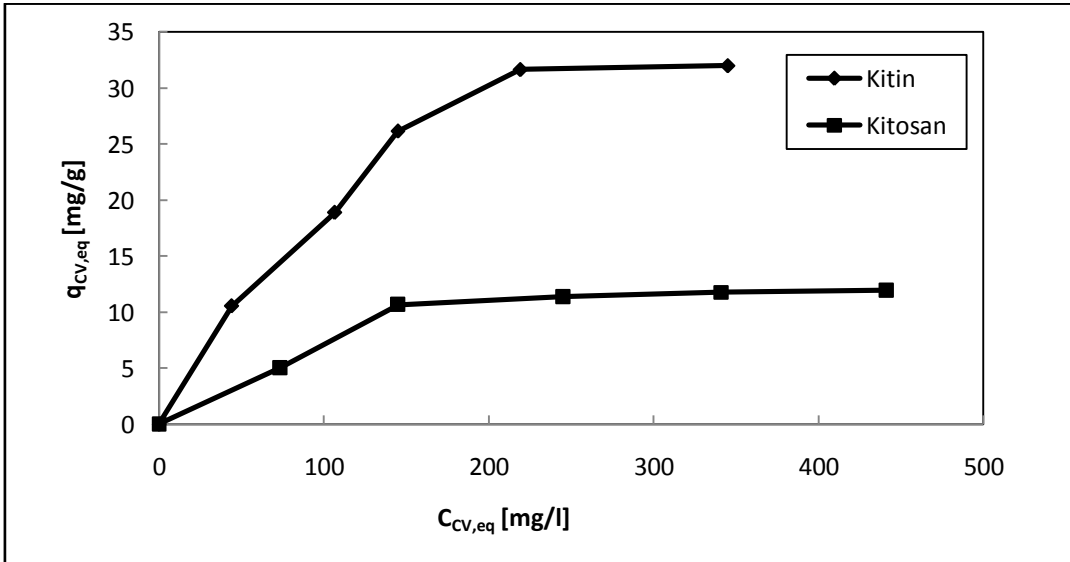


Şekil 6.126. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l asit mavisi113 ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

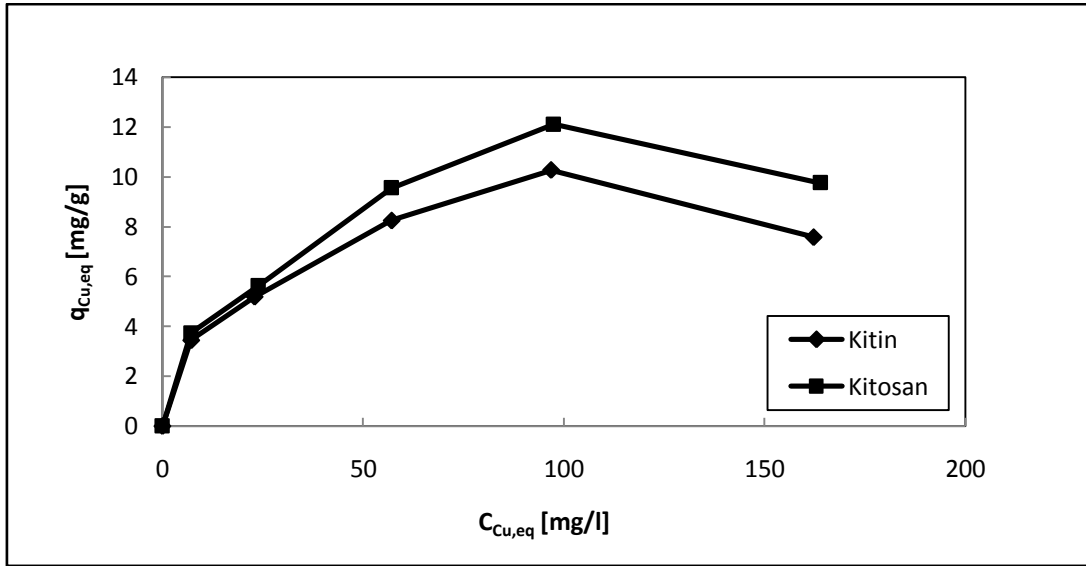
100 ve 200 mg/l eş derişimli bakır(II) iyonu–kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminde kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasiteleri kitininkilerden büyüktür. Buna karşın, bu ikili sistemlerde kristal viyole boyar maddesi adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında ise kitinin adsorpsiyon kapasiteleri kitosaninkilerden oldukça yüksektir (Şekil 6.127, Şekil 6.128, Şekil 6.129, Şekil 6.130).



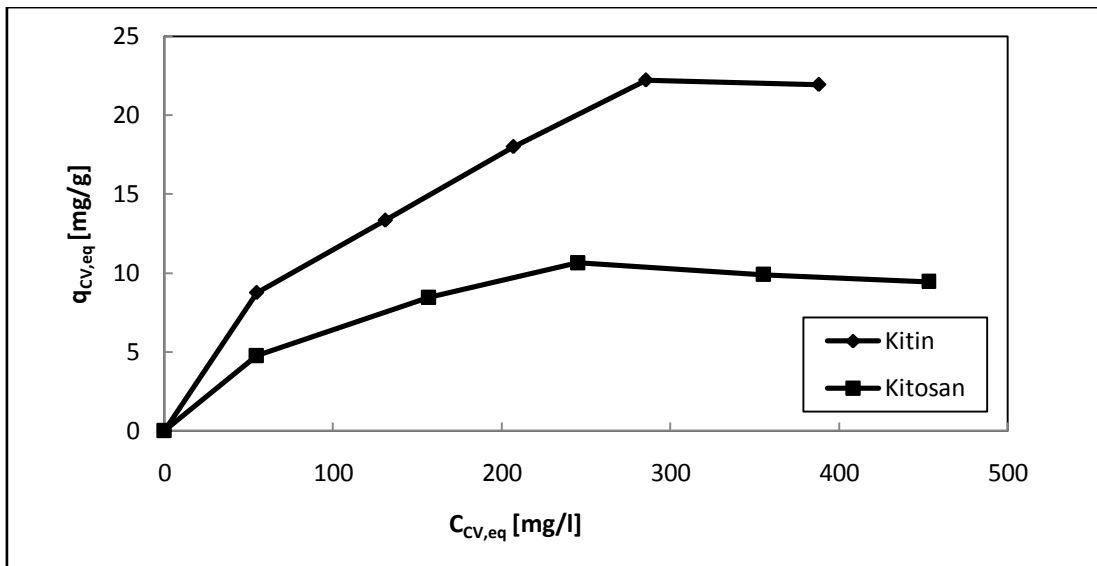
Şekil 6.127. 100 mg/l bakır(II)-100 mg/l kristal viyole ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.128. 100 mg/l bakır(II)-100 mg/l kristal viyole ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

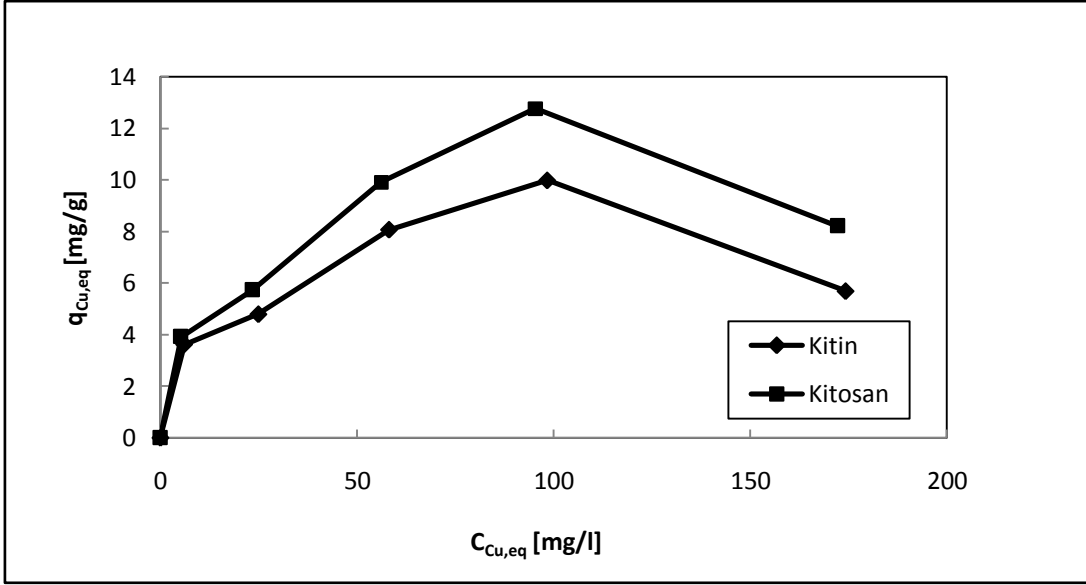


Şekil 6.129. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l kristal viyole ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).

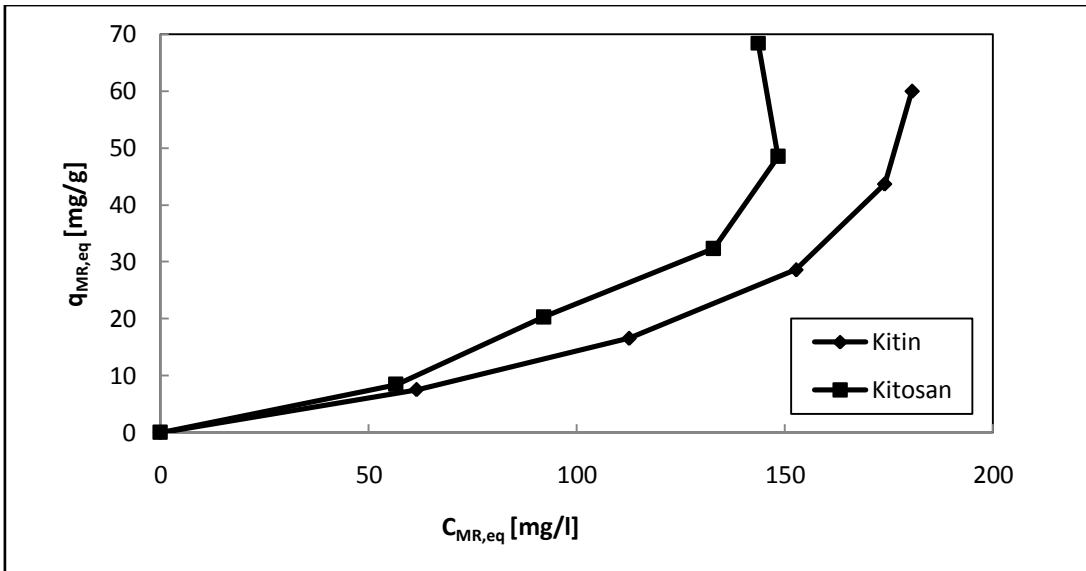


Şekil 6.130. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l kristal viyole ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{sorbent}=0.8$ g, 150 rpm).

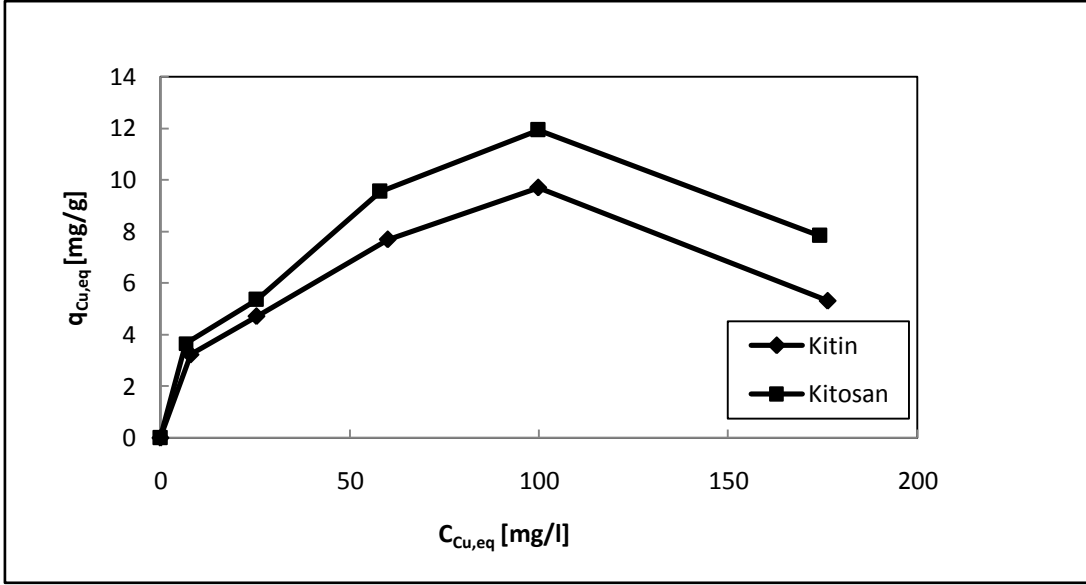
100 ve 200 mg/l eş derişimli bakır(II) iyonu–metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminde kitosanın hem bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi hem de metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyon kapasitesi kitinin adsorpsiyon kapasitelerinden büyüktür (Şekil 6.131, Şekil 6.132, Şekil 6.133, Şekil 6.134).



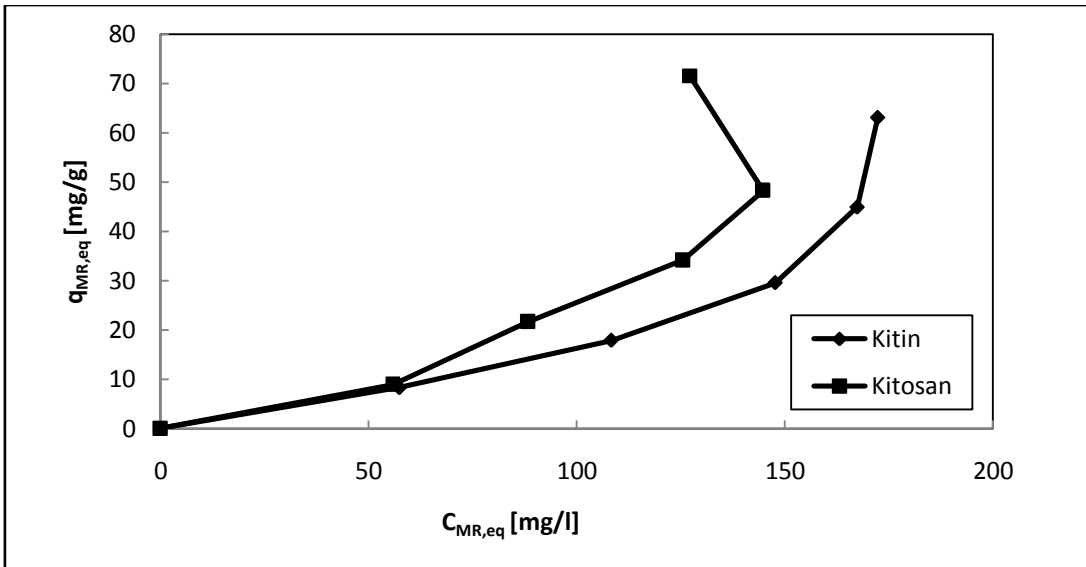
Şekil 6.131. 100 mg/l bakır(II)-100 mg/l metil kırmızısı ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.132. 100 mg/l bakır(II)-100 mg/l metil kırmızısı ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.133. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l metil kırmızısı ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).



Şekil 6.134. 200 mg/l bakır(II)-200 mg/l metil kırmızısı ikili sistemi adsorpsiyon kapasiteleri (pH=5, T=25°C, $m_{\text{sorbent}}=0.8$ g, 150 rpm).

6.11. Sonuçlar ve neriler

Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında, bakır(II) ile yapılan başlangıç deneyleri sonuçlarına göre pH'ın 5 ve sorbent miktarının da 0.8g olmasına karar verilmiştir. pH ve sorbent miktarı ağır metal iyonu ve boyar maddelerin tekli ve ikili sistem adsorpsiyonlarında da sabit tutularak başlangıç kirletici derişiminin ve sorbent türünün adsorpsiyonlar üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla deneylerde 25°C sıcaklıkta, başlangıç kirletici derişimleri ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmaları için 25 mg/l ile 100 mg/l arasında değiştirilirken boyar madde adsorpsiyonu çalışmalarında ise 100 mg/l ile 500 mg/l arasında değiştirilmiştir.

Bakır(II) iyonunun kitin üzerine adsorpsiyonunda sonuçlar incelendiğinde maksimum adsorpsiyon verimine %78.9 ile 25 mg/l başlangıç bakır(II) konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Buna karşılık, maksimum birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarına ise 10.61 mg/g ile 200 mg/l başlangıç bakır(II) iyon derişiminde ulaşılmıştır. Bakır(II) iyonunun kitosan üzerine adsorpsiyonu çalışmalarında ise %90.2 maksimum adsorpsiyon verimine en düşük başlangıç konsantrasyonu olan 25 mg/l'de ulaşılmıştır. En yüksek birim sorbent başına dengede adsorplanan Bakır(II) miktarına ise 18.77 mg/g değeri ile 200 mg/l başlangıç metal konsantrasyonunda ulaşılmıştır. İzoterm modellerine uyumlar incelendiğinde bakır(II) iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonlarında deneysel değerlerin en iyi Langmuir modeli ile temsil edildiği görülmüştür. Kitosanın tek tabaka adsorpsiyonunda, birim ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının kitininkinin yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Buna karşın b sabitlerinin birbirine yakın olması kitin ve kitosanın bakır(II) iyonlarına karşı afinitesinin ve adsorpsiyon enerjilerinin birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Kinetik modellere uyum karşılaştırmasına göre bakır(II) iyonunun kitine adsorpsiyonunun kinetik modelinin hem yalancı birinci dereceden hem de yalancı ikinci dereceden kinetik modelle temsil edildiği, buna karşın kitosana adsorpsiyonunun ise yalancı ikinci dereceden kinetik modelle temsil edildiği saptanmıştır.

Çinko(II) iyonunun kitin üzerine adsorpsiyonunda maksimum % adsorpsiyon verimine %69.3 ile 25 mg/l başlangıç inko(II) konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Buna karşılık, maksimum birim sorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan metal

miktarına ise 15.26 mg/g ile 150.39 mg/l başlangıç çinko(II) derişiminde ulaşılmıştır. Çinko(II) iyonlarının kitosana adsorpsiyonu hem adsorpsiyon hızları hem de denge giderimleri açısından, bakır(II) iyonlarıyla gözlemlenenin tersine, kitin sorbentine göre daha düşüktür. Adsorplanan çinko(II) miktarları başlangıç çinko(II) derişiminin artmasıyla artmıştır. Öyleki düşük çinko(II) derişimlerinde adsorpsiyon verimliliği de düşüktür. Maksimum adsorpsiyon verimliliği ve q_{eq} değerine 200 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmış olup, sırasıyla % 23.6 ve 9.01 mg/g çinko(II) giderimi elde edilmiştir. İzoterm modellerine uyumlar incelendiğinde çinko(II)'nin kitine adsorpsiyonundaki deneysel izoterme en çok Langmuir izoterminin yaklaştığı buna karşın, çinko(II)'nin kitosana adsorpsiyonundaki deneysel izoterme de en çok Freundlich izoterminin yaklaştığı görülmüştür. Kinetik modellere uyumlara göre çinko(II) iyonunun kitine adsorpsiyonunun kinetik modelinin yalancı birinci dereceden kinetik modele, çinko(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunun kinetik modelinin ise yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha fazla uyduğu görülmüştür.

Ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında en fazla giderim bakır(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunda gerçekleşmiştir. Ayrıca dengede birim adsorbent başına adsorplanan metal iyonu miktarları ve adsorbent türleri karşılaştırılması bakır(II)'nin kitosana adsorpsiyonu > çinko(II)'nin kitine adsorpsiyonu > bakır(II)'nin kitine adsorpsiyonu > çinko(II)'nin kitosana adsorpsiyonu şeklinde dir.

Polimerik partikül adsorbentleri ile adsorpsiyon çalışmaları en fazla giderimin elde edildiği bakır(II) iyonuyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda bakır(II) iyonlarının GDMA-MAA, GDMA-AMPS, HPMAC-CL ve TEA polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonunda sorbent miktarının ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bakır(II) iyonlarının GDMA-MAA polimerik partikülleri üzerine adsorpsiyonu pH 4.0 ve 5.0' de araştırılmış, maksimum adsorpsiyona pH5' de ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon ortamındaki sorbent derişimi arttıkça, adsorplayıcı miktarının artmasından dolayı dengede adsorplanan bakır iyonu derişimleri artarken, birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan bakır iyonu miktarının da arttığı görülmektedir. pH 5'de 1g/l sorbent miktarı ile yapılan deneyde %48.34 bakır(II) iyonu giderimi ve 12.32 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Bakır(II) iyonunun GDMA- AMPS partikülleri üzerine adsorpsiyonunda optimum pH 5 olarak saptanmıştır. pH 5’de, 2 g/l sorbent kullanımında 4.53 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %34.76 verim elde edilirken, sorbent miktarı iki katına çıkarılıp 4 g/l kullanıldığında ise 3.35 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve %61.17 verim elde edilmiştir. Adsorbent kullanım miktarı arttıkça beklenildiği üzere % giderim artmış, buna karşın adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır.

Bakır(II) iyonunun HPMA-CL ve TEA polimerik partiküllerine adsorpsiyonu 0.2 g sorbent miktarıyla pH 4 ve pH 5’de gerçekleştirilmiştir. Buna göre HPMA-CL ve TEA polimerik partiküllerinin adsorpsiyon verim ve kapasitelerinin oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Bu polimerik partiküllerin pH 4-5 değerlerinde ve 25°C’deki bakır(II) adsorpsiyonu çalışmalarında sorbent olarak kullanılmaya uygun olmadıkları anlaşılmıştır. Bu durumun nedeni TEA partiküllerinin pozitif yüzey yüklerine sahip olmasıdır. HPMA-CL partikülleri için ise negatif yüzey yüküne sahip olmasına rağmen yüzey yük yoğunluğunun düşük olmasından dolayı pozitif yüklü bakır(II) iyonu adsorpsiyonunda etkisiz kaldığı görülmüştür.

Kitin, kitosan ve GDMA-MAA ile GDMA-AMPS mikropolimerik partikülleri kullanılarak pH 5’de, 25 mg/l başlangıç bakır(II) derişiminde, adsorbentler için optimum sorbent miktarlarında gerçekleştirilen bakır(II) adsorpsiyonu çalışmalarında sonuçlar % Ads verimlilikleri, q_{eq} veri değerleri açısından karşılaştırıldığında en yüksek adsorpsiyon verimliliği gösteren adsorbentin kitin olduğu görülmektedir. Ayrıca her bir adsorbentin optimum sorbent miktarlarındaki birim sorbent ağırlığı başına en fazla bakır(II) iyonu adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında en iyi adsorbentin GDMA-MAA olduğu görülmektedir.

Tekli sistem boyar madde adsorpsiyonu çalışmaları da ağır metal iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonu çalışmalarında olduğu gibi pH5’de 0.8g sorbent varlığında gerçekleştirilmiştir. Asit mavisi 113 boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda boyar madde derişiminin artmasıyla % adsorpsiyonun azaldığı, q_{eq} ’nin ise arttığı görülmüştür. Maksimum boyar madde giderimine %82.5 ile 100 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır. Maksimum q_{eq} değeri ise 66.7 mg/g olarak, 500 mg/l başlangıç derişiminde elde edilmiştir. Asit mavisi 113 boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda ise % adsorpsiyon, başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla % 86.2 ile %70.7 arasında azalan değerler alırken, q_{eq} ise boyar madde

derişiminin artmasıyla 16.2 ile 66.4 mg/g arasında artan değerler almıştır. İzoterm modellerine uyuma göre, iki sorbent türü için de deneysel modele en çok yaklaşan modelin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Ayrıca kitin ve kitosanla gerçekleştirilen asit mavisi 113 adsorpsiyon kinetiği yalancı birinciden adsorpsiyon kinetik modeline uymaktadır. Aslında her iki sorbent bakır(II) ve çinko(II) iyonlarının adsorpsiyonunda seçimlilik göstermesine rağmen, asit mavisi 113'ü adsorplama hızları, kinetikleri ve denge değerleri birbirine yakındır.

Kristal viyole boyar maddesinin kitine adsorpsiyonu çalışmalarında maksimum adsorpsiyon verimliliği 100 mg/l başlangıç boyar madde derişiminde %92.3 olarak elde edilmiştir. Maksimum q_{eq} değerine ise 49.4 mg/g olarak 400 mg/l başlangıç derişiminde ulaşılmıştır. Kristal viyole boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda ise adsorpsiyon verimliliği değerleri, artan başlangıç boyar madde derişimiyle %24.2-%18.3 arasında azalmıştır. Birim adsorbent ağırlığı başına dengede adsorplanan boyar madde miktarı ise adsorpsiyon verimliliğinin tersine artan başlangıç derişimiyle artarak 4.7-17.1 mg/g arasında değerler almıştır. İzoterm modellerine uyumlara göre kitinle gerçekleştirilen adsorpsiyonda deneysel izoterme en çok Langmuir izoterminin uyduğu görülmektedir. Kitosanla kristal viyole adsorpsiyonu her üç modele de çok iyi uyum sağlamakla beraber en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2 = 0.999$) Langmuir modelinde elde edilmiştir. Kinetik modellere uyumlardaki korelasyon değerleri incelendiğinde yüksek korelasyon değerlerinden her iki adsorbent türü ile gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu görülmüştür.

Metil kırmızısı boyar maddesinin kitine adsorpsiyonunda metil kırmızısı başlangıç derişiminin artmasıyla, adsorpsiyon verimliliğinin de artarak %36.1 ile %44.7 arasında değerler aldığı, aynı şekilde dengede birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan metil kırmızısı miktarında artarak, 6.8 ile 42.3 mg/g arasında değerler aldığı görülmüştür. Metil kırmızısı boyar maddesinin kitosana adsorpsiyonunda ise başlangıç metil kırmızısı derişiminin 100 mg/l'den 500 mg/l'ye arttırılması, adsorpsiyon verimini %49.2'den %56.5'e yükseltmiştir. Dengede adsorplanan boyar madde miktarı ise başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla 9.5 mg/g değerinden 53.9 mg/g değerine ulaşmıştır. İzoterm modellerine uyumlara göre kitin ve kitosanla gerçekleştirilen metil kırmızısı boyar

maddesi adsorpsiyonlarında deneysel izotermlere en iyi uyan izotermin Freundlich izotermi olduğu anlaşılmıştır. Kinetik modellere uyumlar incelendiğinde, kitin ve kitosana metil kırmızısı boyar maddesi adsorpsiyonlarının yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayılarının, yalancı birinci dereceden modele göre daha büyük oldukları görülmektedir. Ayrıca deneysel q_{eq} ve teorik q_{eq} değerleri arasındaki % hataların ortalamaları karşılaştırıldığında, kitinle gerçekleştirilen metil kırmızısı adsorpsiyonundaki, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumun hatası %3.79 iken, kitosanınki ise %4.27 hesaplanmıştır. Bu hata değerleri gerçekten düşük olup, yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumu desteklemektedir.

Kitin ve kitosana bakır(II), çinko(II) iyonları ve asit mavisi 113, kristal viyole, metil kırmızısı boyar maddeleri adsorpsiyonlarında, adsorbent kapasiteleri karşılaştırıldığında kitinin çinko(II) iyonunun adsorplama kapasitesinin bakır(II) iyonunun adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu, kitosanın ise bakır(II) iyonu adsorplama kapasitesinin çinko(II) iyonunun adsorplama kapasitesinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca kitinin boyar maddeleri adsorplama kapasitelerinin sıralamasının düşük başlangıç derişimlerinde kristal viyole > asit mavisi 113 > metil kırmızısı şeklinde olduğu, kitosanın boyar maddeleri adsorplama kapasitelerinin sıralamasının ise asit mavisi 113 > metil kırmızısı > kristal viyole şeklinde olduğu görülmüştür.

Bakır(II) iyonu asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon ortamında asit mavisi 113 boyar maddesinin konsantrasyonunun artırılması ile, bakır(II) adsorpsiyon verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, adsorplanan asit mavisi 113 adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre önemli ölçüde düşürmüştür. Asit mavisi 113 varlığında, bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda tek bileşenli sistemlerine göre bir ölçüde azalma olmakla beraber, bu azalma asit mavisi 113' deki kadar belirgin değildir.

Bakır(II) iyonu ile asit mavisi 113 boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda bakır(II) iyonlarının denge giderimi ve adsorpsiyon verimlilikleri tek bileşenli bakır(II) sistemine göre belirgin bir şekilde daha düşük olup, artan

derişimlerde asit mavisi 113 derişimleriyle düzgün bir şekilde azalmaktadır. Asit mavisi 113 boyar maddesinin adsorpsiyon ilk hızları, denge giderimleri ve adsorpsiyon verimlilikleri, artan bakır(II) iyonu konsantrasyonları ile tek bileşenli sistemine göre belirgin şekilde azalmaktadır. Ancak ortamdaki asit mavisi 113 boyar maddesinin konsantrasyonu ve/veya oranı bakır(II) iyonlarına göre arttırıldığında, bir seçimlilik elde edilmektedir. Toplam bakır(II) iyonu ve boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri bakır(II) bileşeninin tekli sistemlerine göre daha yüksektir, asit mavisi 113'ün tekli sistemine göre ise daha düşüktür.

Bakır(II) iyonu ile kristal viyole boyar maddesi ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda, birim kitin ağırlığı başına adsorplanan bakır(II) miktarının, kristal viyole boyar maddesinin ortamdaki derişiminin artmasıyla genel olarak azaldığı görülmüştür. Ayrıca bakır(II) başlangıç derişiminin 25, 50,100 ve 200 mg/l olduğu durumlarda, adsorpsiyon ortamında kristal viyole derişiminin artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, adsorplanan kristal viyole adsorpsiyon ilk hızlarını genel olarak artırmış, adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini ise tek bileşenli sistemlerine göre düşürmüştür. Ayrıca toplam adsorplanan konsantrasyonlar, tek başına bakır(II) içeren sistemlerden yüksek, tek başına kristal viyole içeren sistemlerden ise düşüktür. Aynı şey birim sorbent ağırlığı başına adsorplanan toplam miktarlar için de söylenebilir. Bu anlamda bakır(II) ve kristal viyole boyar maddelerinin bir arada bulunması tek başına bakır(II) içeren duruma göre sinerjistik bir etkiye neden olurken, tek başına kristal viyole içeren duruma göre antogonistik bir etki oluşturmuştur.

Bakır(II) iyonu-kristal viyole ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitosana adsorplanan kristal viyole adsorpsiyon ilk hızlarını tek bileşenli sistemine göre düşürmüştür. Ortamda artan derişimlerde bakır(II) iyonlarının varlığı ile, dengede adsorplanan kristal viyole miktarı ve verimliliği düzenli bir şekilde azalmaktadır. Adsorpsiyon ortamında bakır(II) iyonu varlığı kristal viyolenin düşük konsantrasyonlarda bulunduğu durumlarda (100, 200 mg/l), kristal viyole denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre artırırken, ortamda kristal viyolenin yüksek konsantrasyonlarda (400, 500 mg/l) bulunduğu durumlarda ise

kristal viyole denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre azaltmıştır. Bakır(II) ve kristal viyolenin tek başlarına kitosana adsorpsiyon denge ve verimlilik değerleri birbirine çok yakın görölmektedir. İkisi bir arada bulunduğunda ise, toplam adsorplanan derişimler ve q_{top} değerleri her iki tek bileşenli sisteme göre daha yüksektir. Bu durumda toplam etkinin sinerjistik olduğu söylenebilir.

Bakır(II) iyonu-metil kırmızısı ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda kitinin, denge bakır(II) adsorpsiyon kapasitesinin ortamdaki metil kırmızısı boyar maddesi derişiminin artmasıyla boyar madde içermeyen ortama göre düzenli olarak azaldığı görölmüştür. Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, adsorplanan metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızlarını tek bileşenli sistemlerine göre genel olarak azaltmıştır. Ortamda artan derişimlerde bakır(II) iyonlarının varlığı, metil kırmızısının birim kitin ağırlığı başına adsorplanan miktarını, tek bileşenli sistemlerine göre düzenli olarak arttırmıştır. Burada net bir sinerjistik etkiden söz edilebilir. Benzeri şekilde metil kırmızısı adsorpsiyon verimlilikleri de artan bakır(II) iyonu konsantrasyonu ile düzenli bir şekilde artmaktadır. Bakır(II) iyonu-metil kırmızısı ikili sisteminin kitine adsorpsiyonunda toplam adsorplanan madde miktarı ortamda tek başına bakır(II) ve metil kırmızısı bulunduğu duruma göre yüksektir. Birim kitin ağırlığı başına toplam adsorplanan madde miktarıda her iki bileşenin tekli sistemlerine göre daha yüksektir ve bileşenlerin artan derişimleriyle de artmaktadır. Bu da net bir sinerjistik etkiye işaret eder.

Bakır(II) iyonu ile metil kırmızısı boyar maddesi ikili sisteminin kitosana adsorpsiyonunda, adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde boyar madde eklenmesiyle bakır(II) iyonu adsorpsiyon ilk hızı metil kırmızısı içermeyen ortama göre azalmıştır. Kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi metil kırmızısı boyar maddesinin ortamdaki derişiminin artmasıyla boyar madde içermeyen ortama göre azalmaktadır. Aynı şekilde adsorpsiyon ortamına artan derişimlerde metil kırmızısı eklenmesi bakır(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonunda boyar madde içermeyen ortama göre adsorpsiyon verimini azaltmıştır. Ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitosana adsorplanan metil kırmızısı adsorpsiyon ilk hızlarını, ortamda yüksek derişimlerde boyar madde varlığında artırırken, düşük derişimlerdeki boyar madde varlığında ise boyar madde içermeyen ortama göre

azaltıcı etki göstermiştir. Ayrıca ortamda artan konsantrasyonlarda bakır(II) iyonlarının varlığı, kitin adsorbentinde olduğu gibi adsorpsiyon denge değerlerini ve adsorpsiyon verimliliklerini tek bileşenli sistemlerine göre yükseltmiştir. Bu durumda da bakır(II) ve metil kırmızısının bir arada bulunmasının kitosana adsorpsiyon üzerinde sinerjistik bir etki oluşturduğu söylenebilir.

100 mg/l bakır(II) iyonu-100 mg/l boyar madde ve 200mg/l bakır(II) iyonu-200mg/l boyar madde içeren ikili sistemlerin adsorbent verimliliklerinin karşılaştırılmıştır. Buna göre; 100 mg/l asit mavisi 113-100 mg/l bakır(II) derişiminde kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi (9.81 mg/g) kitinin bakır(II) adsorpsiyon kapasitesinden (9.18 mg/g) büyüktür. Aynı şekilde kitosanın asit mavisi 113 adsorpsiyon kapasitesi de (14.5 mg/g), kitininkinden (14 mg/g) büyüktür. 100 ve 200 mg/l eş derişimlerdeki bakır(II)-asit mavisi 113 adsorpsiyonlarında, kitin ve kitosan için bakır(II)'ye göre asit mavisi 113 seçimli olarak adsorplanmıştır.

100 mg/l bakır(II) – 100 mg/l kristal viyole ikili sistemi adsorpsiyonlarında kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi (9.7 mg/g) kitininkinden (9.6 mg/g) büyüktür. Buna karşın, kristal viyole adsorpsiyon kapasitelerine göre karşılaştırmada ise kitin (10.5 mg/g) kitosandan (5 mg/g) daha fazla kristal viyole adsorplanmıştır. 100 ve 200 mg/l eş derişimli bakır(II)- kristal viyole adsorpsiyonlarında kitin adsorbenti için kristal viyole bakır(II)'ye göre seçimli olarak adsorplanırken, kitosan adsorbenti için ise bakır(II) kristal viyoleye göre seçimli olarak adsorplanmıştır.

100 mg/l bakır(II) – 100 mg/l metil kırmızısı ikili sistemi adsorpsiyonlarında kitosanın bakır(II) adsorpsiyon kapasitesi (9.9 mg/g) kitininkinden (8 mg/g) büyüktür. Aynı şekilde kitosanın metil kırmızısı adsorpsiyon kapasitesi de (8.4 mg/g) kitininkinden (7.5 mg/g) büyüktür. 100 ve 200 mg/l eş derişimlerdeki bakır(II)-metil kırmızısı adsorpsiyonlarında, kitin ve kitosan için bakır(II)'ye göre metil kırmızısı seçimli olarak adsorplanmıştır.

İkili sistem adsorpsiyon sonuçlarına göre 100 mg/l bakır(II)–100 mg/l boyar madde ikili sistem adsorpsiyonlarında toplam adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması kitin adsorbenti için bakır(II)-asit mavisi 113 sistemi adsorpsiyon kapasitesi (23.11 mg/g) > bakır(II)-kristal viyole sistemi adsorpsiyon kapasitesi (19.61 mg/g) > bakır(II)-metil kırmızısı sistemi adsorpsiyon kapasitesi (15.64 mg/g) şeklindedir.

Kitosan adsorbenti için toplam adsorpsiyon kapasiteleri sıralaması ise bakır(II)-asit mavisi 113 sistemi adsorpsiyon kapasitesi (23.8 mg/g) > bakır(II)-metil kırmızısı sistemi adsorpsiyon kapasitesi (17.9 mg/g) > bakır(II)-kristal viyole sistemi adsorpsiyon kapasitesi (14.3 mg/g) şeklindedir.

100 mg/l bakır(II) – 100 mg/l boyar madde ikili sistem adsorpsiyonlarında toplam adsorpsiyon verimleri sıralaması bakır(II)-asit mavisi 113 sisteminin kitosana adsorpsiyon verimi (% 62.3) > bakır(II)-asit mavisi 113 sisteminin kitine adsorpsiyon verimi (% 59.8) > bakır(II)-kristal viyole sisteminin kitine adsorpsiyon verimi (% 50.7) > bakır(II)-metil kırmızısı sisteminin kitosana adsorpsiyon verimi (%46.4) > bakır(II)-metil kırmızısı sisteminin kitine adsorpsiyon verimi (%41) > bakır(II)-kristal viyole sisteminin kitosana adsorpsiyon verimi (% 37.3) şeklindedir.

Bu sonuçlara göre 100 mg/l bakır(II)-100 mg/l boyar madde ikili sistem adsorpsiyonlarında en yüksek toplam adsorpsiyon kapasitesine ve toplam adsorpsiyon verimine kitosanın kullanıldığı bakır(II)-asit mavisi 113 ikili sistem adsorpsiyonunda ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Uslu, O., Türkman, A., Su Kirliliği ve Kontrolü, *TC. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları* 1, 331-336, **1987**
- [2] Sağ, Y., Kutsal, T., The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. Arrhizus*, *Process Biochemistry* 31, 561-572, **1996**
- [3] Eckenfelder, W. W., *Industrial water pollution control*, Mc-Graw Hill, USA, 100-118, **1977**.
- [4] Patterson, J. W., *Waste water treatment*, Science Publishers Inc., USA, 43-55, 59-67, 69-81, **1977**
- [5] Clark, w. J., Viessman, W., Hanmer, M., J., *Water supply and pollution control*, Second Ed., International Textbook Company, 285-566, **1971**
- [6] Gurnham, C. F., *Industrial waste water control*, Academic Press, USA, 168-199, 221-285, 339-357, **1965**
- [7] Kaya, A., *İkili ve üçlü ağır metal iyon karışımlarının R. Arrhizus'a çok bileşenli biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yarışmalı adsorpsiyon modellerinin uygulanması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-18, 39-44, **1998**
- [8] Aydın, E., Özcan, S., Sezen, S., *Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması*, *I. Ulusal Çevre Kongresi*, **2004**
- [9] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur S., *Metallerin çevresel etkileri-I*, *Metalurji Dergisi*, Sayı 136, 47-53, **2004**
- [10] Necla, Ç., Zeki, H., *Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi*, *Derleme Makale*, *Akademik Gıda* 8-(2), 31-35, **2010**
- [11] Babel, S., Kurniawan, T. A., *Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water*, *Journal of Hazardous Materials*, 9, 219-24, **2003**
- [12] Tatlı, İ. A., *Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon /biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 12-15, 34-45, **2003**
- [13] Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F., *Adsorption of reaktif dye from an aqueous solution by chitosan: kinetic and thermodynamic analysis*, *Journal of Hazardous Materials*, 337-346, **2008**

- [14] Shreve, R.N., Brink, J.A., Çataltaş, İ. (çev.), *Kimyasal proses endüstrileri-2*, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 460-470, **1985**
- [15] Çelikpaça, S., *Tekstil atıksularından boyarmaddelerin sepiyolit kullanılarak giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 75-83, **2003**
- [16] Johnson, A., *The theory of coloration of textiles*, Society of Dyers and Colourists, England, 107-119, 154, 255-275, **1989**
- [17] Dizge, N., Aydiner C., Demirbaş, E., Kobya, M., Kara, S., Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials* 150, 737-746, **2008**
- [18] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials* 177, 70-80, **2010**
- [19] Gong, R. M., Li, M., Yang, C., Sun, Y. Z., Chen, J., Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal of Hazardous Material* 180, 247-250, **2005**.
- [20] Gupta, V. K., Rastogi, A., Nayak A., A comparative investigation on adsorption performance of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Asit Mavisi 113, *Journal of Hazardous Materials* 186, 891-901, **2011**
- [21] Senthilkumar, S., Kalaamani, P., Subburaam C. V., Liquid phase adsorption of Kristal Viyole onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *Journal of Hazardous Materials B* 136, 800-808, **2006**
- [22] Rais A., Studies on adsorption of Kristal Viyole dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder, *Journal of Hazardous Materials* 171, 767-773, **2007**
- [23] Roy, T., Julie, T., Elias, O., Leo, R., Results of the study of chemical vacuum drying and plasma pretreatment of coconut lumber sawdust for the adsorption of Metil Kırmızısı in water solution, *Surface Coatings Technology* 205, 425-429, **2010**
- [24] Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T., Removal of Metil Kırmızısı from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption, *Chemical Engineerin Research Buletin* 14, 11-18, **2010**
- [25] Weber, J. R., *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Willey Interscience, USA, 246-254, **1972**
- [26] Treybal, R. E., *Mass transfer operation*, McGraw Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo, 510-515, **1980**

- [27] Oğuz, M., Fizikokimyasal Arıtım, *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Yayını*, No:13, Ankara, 202, **1986**
- [28] Metcalf, L., Eddy, H. P., *Wastewater engineering*, 3 rd. Ed., Mc Graw Hill N.Y., 48-126, **1991**
- [29] Kılıç, M., *Kursun(II) ve Cıva(II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta 156, **2004**
- [30] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., *Çevre mühendisliği temel işlemler ve prosesler ders notları*, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Ders Notları, Sayı:35, Erzurum, 148-175, **1998**
- [31] Sencan, S., *Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 32-41, **2001**.
- [32] Rorrer, G.L., Way, J.D., *Chitosan beads to remove heavy metal from wastewater*, Dalwoo-ChitoSan, **2002**
- [33] Uzun, İ., *Sulu Çözeltilerden chitosan ve MCM-Chitosan ile bazı boyarmaddelerin adsorpsiyonunun kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 25-42, **2001**
- [34] Nurullah, Ş., Handan, Y., *[P(MMA-MAGA)] mikrokürelerin üretimi ve metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılması*, TÜBİTAK Projesi, 184, **2003**
- [35] Banu, E. T., *İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi, 12-20, **2006**
- [36] Aksu, Z., Gülen, H., Binary biosorption of iron(III) and iron(III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, *Process Biochemistry* 38, 161-173, **2002**
- [37] Hayward, D. O., *Chemisorption*, Butterworths, London, 67-159, **1964**
- [38] Sağ, Y., Kutsal T., The simultaneous biosorption process of lead(II) and nickel(II) on *Rhizopus Arrhizus*, *Process Biochemistry* 32, 591-597, **1997**
- [39] Gerçel, Ö. Özcan, A., Gerçel, H. F., Preparation of activated carbon from renewable bio-plant of *Euphorbia* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 4843-4852, **2007**
- [40] Sağ, Y., Akçael, B., Kutsal, T., Evaluation, interpretation and representation of three metal biosorption equilibria using a fungal biosorbent, *Process Biochemistry* 37, 35-50, **2001**

- [41] Bellot, J. C., Condoret, J. S., Modelling of liquid chromatography equilibria, *Process Biochemistry*, 28, 365-376, **1993**
- [42] Sawyer, C. N., McCarty P. L., *Chemistry for environmental engineering*, 3rd Ed, McGraw Hill Inc., Singapore, 519, **1978**
- [43] Ho, Y.S., Mackay G., Pseudo second order model for sorption proses, *Process Biochemistry*, 34, 451-465, **1999**
- [44] Sağ, Y., Aşçı, Y., Nurbaş, M., Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant, *Environmental Management* 91, 724-731, **2010**
- [45] Açıkel, S., Y., Açıkel, Ü., Aşçı, Y., Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant, *Environmental Technology*, 1-12, **2012**

EKLER

Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu pH Taraması

Kitin ve kitosan kullanılarak yapılan ağır metal iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında optimum pH'ı belirlemek için pH 3.0-7.0 arasında deneyler yapılmıştır ve sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Optimum pH'a karar vermek için pH'ları 3.0-7.0 arasında 100 mg/l'lik çözeltilere adsorbentler konulduktan hemen sonra ve 24 saat sonra olmak üzere pH ölçümü yapılarak pH'ların Çizelge E.1 ve Çizelge E.2'deki gibi değiştiği belirlenmiştir. Kitin ve kitosan adsorbentleri kullanılarak yapılan ağır metali iyonu çalışmalarında çizelgedeki değerler incelenerek optimum pH 5 olarak seçilmiştir ve buna bağlı olarak diğer deneylerde pH 5'de çalışılmıştır.

Çizelge E.1. Kitine bakır(II) iyonu adsorpsiyonundaki pH değişimi

t=0 anında ayarlanan pH	0.8g adsorbent eklendikten sonra ölçülen pH	24 saat sonra ölçülen pH
3.03	5.00	6.10
4.05	5.48	6.35
5.03	5.72	6.48
6.08	6.30	6.57
7.04	6.78	6.65

Çizelge E.2 Kitosana bakır(II) iyonu adsorpsiyonundaki pH değişimi

t=0 anında ayarlanan pH	0.8g adsorbent eklendikten sonra ölçülen pH	24 saat sonra ölçülen pH
3.05	5.43	6.04
4.07	5.71	6.32
5.05	5.92	6.47
6.02	6.22	6.59
7.03	6.76	6.62

Bakır(II) İyonu Adsorpsiyonu Sorbent Miktarının Belirlenmesi

Bakır(II) iyonunun kitin ve kitosana adsorpsiyonunda optimum sorbent miktarının belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları Çizelge E.3 ve Çizelge E.4'de verilmiştir. Çizelgedeki sonuçlar incelenerek kitin ve kitosan için optimum sorbent miktarı 0.8g olarak belirlenmiştir.

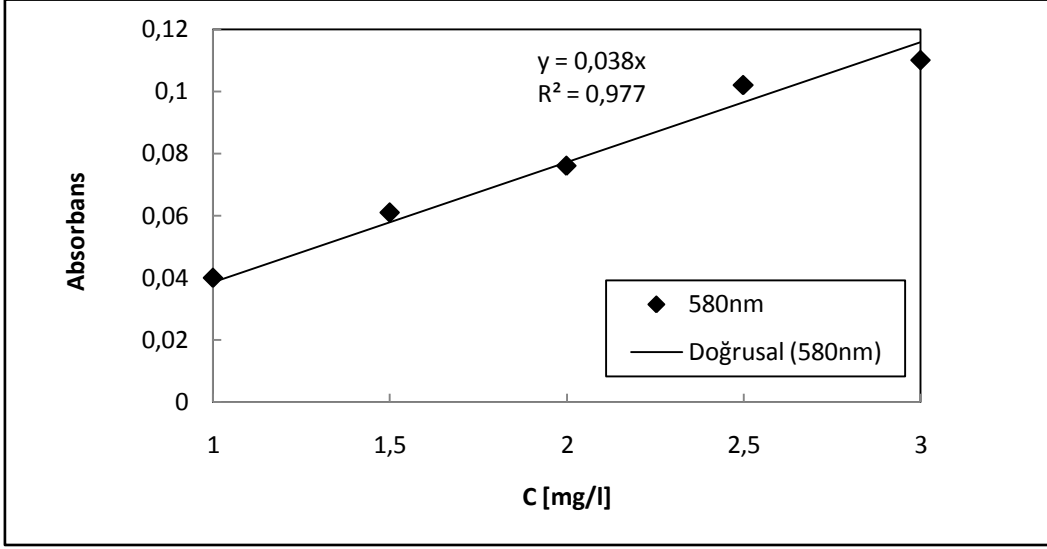
Çizelge E.3. Farklı sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun kitine adsorpsiyonu sonuçları (25°C, pH=5, $C_i=25\text{mg/l}$, $V=150\text{ ml}$, karıştırma hızı=150 rpm)

m_{sorbent} (g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads	q_{eq} (mg/g)
0.2	3.82	15.28	2.86
0.4	8.56	34.24	3.21
0.8	19.79	78.93	3.71

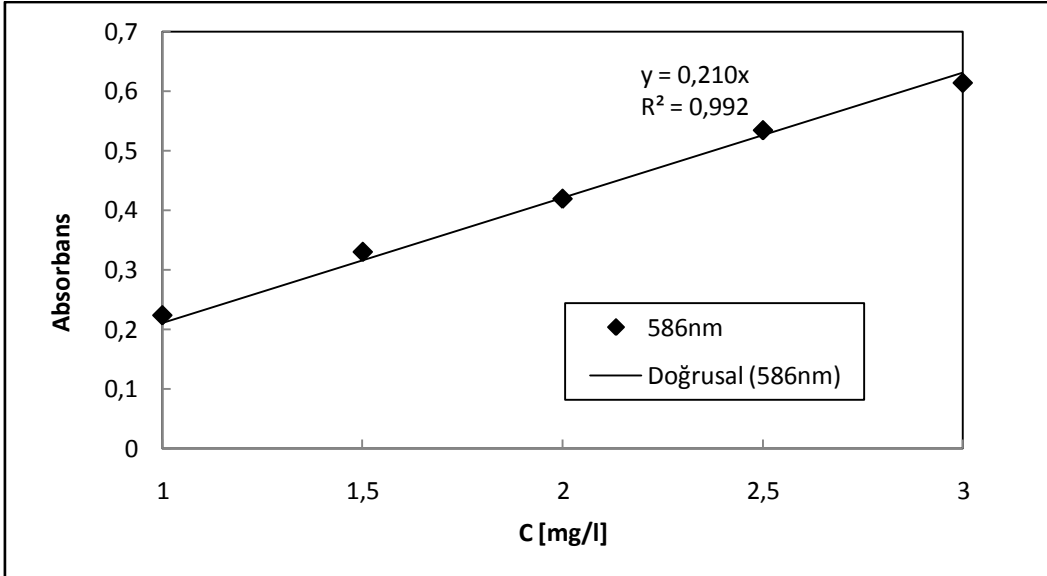
Çizelge E.4. Farklı sorbent miktarlarında bakır(II) iyonunun kitosana adsorpsiyonu sonuçları (25°C, pH=5, $C_i=25\text{mg/l}$, $V=150\text{ ml}$, karıştırma hızı=150 rpm)

m_{sorbent} (g)	C_{ads} (mg/l)	% Ads	q_{eq} (mg/g)
0.2	5.21	20.84	3.90
0.4	9.62	38.48	3.60
0.8	22.6	90.17	4.23

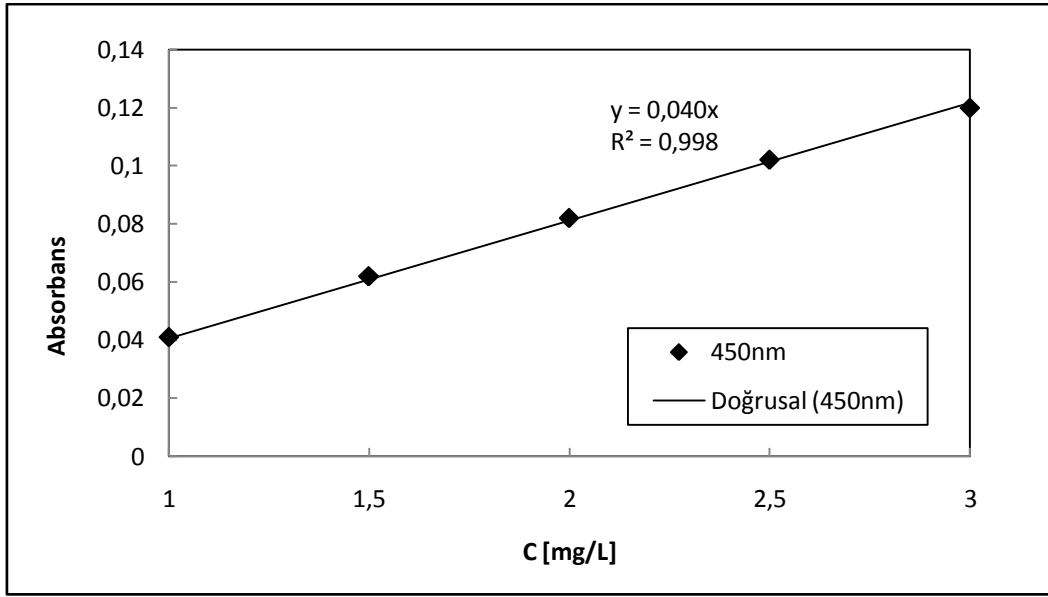
Boyar Maddelerin Kalibrasyon Grafikleri



Şekil E.1. Asit Mavisi 113 boyar maddesi kalibrasyon grafiği



Şekil E.2. Kristal Viyole boyar maddesi kalibrasyon grafiği



Şekil E.3. Metil Kırmızısı boyar maddesi kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı :Başak GÖZE
Doğum Yeri :Keçiören/ANKARA
Medeni Hali :Bekar
E-posta :basak_goze@hotmail.com
Adresi :Cumhuriyet Mahallesi 52. Sokak Özgüven Apt. No:16/5
Edremit/BALIKESİR

Eğitim

Ortaokul :1999-2002 Gönen Anadolu Lisesi
Lise :2002-2004 Edremit Anadolu Lisesi
Lisans :2005-2010 Ege Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

07.2008 – 08.2008 İşletme Stajı; Antgıda Aş., Fora Zeytin Fabrikası,
Havran/Balıkesir

06.2009 – 07.2009 İşletme Stajı; Küçükbay Aş., Orkide Yağ Fabrikası,
Bornova/İZMİR